Digitized

Digitized by Google

3. PKA
Pharmacologist

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central-Blatt

für

1844.

5326

LIBRARY
NEW-YORK

Funfzehnter Jahrgang.

Erster Band,
von No. 1 bis No. 28.

Mit einer Steindrucktafel.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

Digitized by Google

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

3. Jan. 1844. № 1.

Redaction: Dr. A. Weinlig,

INHALT. Atomgewichte und Aequivalente der einfachen Körper. — Harze der Benzoë und ihre Zersetzungsproducte, nach Kopp. — Ph. Walter über krystallisirtes und flüssiges Cedernöl (*Cedren*). — E. Schweizer, über das Thujaöl. — Elementaranalytische Untersuchungen über Blut und Galle, von Scharlau. — Einfache Methode zu Bestimmung des kohlensauren Kalks in den Kalksteinen, von Lawrence Smith.

KL. MITTH. Ueber Reinsch's Methode, Arsenik nachzuweisen. — Aetherhaltiges Wasser als Aufbewahrungs- und Lösungsmittel. — Festes Eisenjodür. — Verfälschung des einfach chroms. Kalis. — Gallertkapseln für Pillen.

Atomgewichte und Aequivalente der einfachen Körper.

Wenn wir uns schon im vorigen Jahre bestimmt fühlten, neben den Atomgewichten die Aequivalente zu geben, so müssen wir diess im gegenwärtigen um so mehr, als sich Liebig in seinen Annalen, und auch mehrere der französischen Chemiker neuerdings wieder der Aequivalentformeln, für die organischen Körper, Wasser und Ammoniak wenigstens, bedienen. Wir werden uns von diesem Jahre an ebenfalls dem Gebrauche der Aequivalentformeln anschliessen, da jedenfalls im Verlaufe desselben ihr Vorzug immer allgemeiner anerkannt werden wird. Bekanntlich hat Gmelin in der neuen Ausgabe seines Handbuchs das Aequivalent mit dem Atomgewichte vertauscht, womit er jedoch nur den Namen, nicht die Sache geändert hat, da die Grösse seiner Atomgewichte mit der unserer (und seiner früheren) Aequivalente übereinstimmt. Wir machen dabei aufmerksam auf den neuerdings wieder hervorgehobenen Unterschied ächter und unächter Aequiv. Erstere sind solche, welche die Erfahrung in allen Fällen als unzweifelhaft richtige nachgewiesen hat; letztere solche, wo eine gleiche Uebereinstimmung aller Erfahrungen noch nicht vorhanden ist, z. B. Gold, Quecksilber, Kupfer, Beryllium, Zirkonium, Aluminium, Silicium, Bor, Titan. Dagegen würden die dem doppelten Atomgewichte gleichen Aequivalente von Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon wohl eher die Kennzeichen der ächten haben. Alle im vorigen Jahre bekannt gemachten Atomgewichtsbestimmungen und Bemerkungen wird man, wenn auch wegen noch nicht vor-

Digitized by Google

handener Sicherheit nicht in der Tabelle selbst, wenigstens in Noten berücksichtigt finden:

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte.		Aequivalente.	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Aluminium	Al	171,167	27,432	171,167	13,716
Antimon	Sb	806,452	129,243	1612,904	129,243
Arsenik	As	470,042	75,329	940,084	75,329
Baryum	Ba	856,880	137,325	856,880	68,663
Beryllium nach B.	Be, G	331,261	53,088	331,261	26,544
— nach Awdejew *	—	58,084	9,308	58,084	4,654
Blei	Pb	1294,498	207,458	1294,498	103,728
Boron	B	136,204	21,828	136,204	10,914
Brom	Br	489,153	78,392	978,306	78,392
Cadmium	Cd	696,767	111,665	696,767	55,833
Calcium nach B. (1843. S. 680)	Ca	251,942	40,304	251,942	20,152
Calcium n. Dumas, Erdmann u. Marchand **	—	250,000	40,000	250,000	20,000
Cerium nach B.	Ce	574,796	92,102	574,796	46,051
— Beringer ***	—	577,000	92,928	577,000	46,464
Chlor	Cl	221,326	35,470	442,652	35,470
Chrom	Cr	351,815	36,382	351,815	18,191
Didym	D	—	—	—	—
Eisen †	Fe	339,205	54,363	339,205	27,281
Fluor	F	116,900	18,734	233,800	18,734
Gold ††	Au	1243,013	199,207	1243,013	99,604
Jod	J.	790,460	126,567	1580,520	126,567
Iridium	Ir.	1233,499	197,682	1233,499	98,841
Kalium †††	K	489,916	78,515	489,916	39,257

* Cf. Centralbl. 1842. S. 631. Beryllerde = Be O. Nach Damour (C. 1843. S. 783) ist sie wahrscheinlicher $Be_2 O_3$.

** Cf. Centralbl. 1842. S. 711.

*** Cf. Centralbl. 1842. S. 566. Hermann (Centr. 1843. S. 854) nimmt netto 575—92 (Aeq. 575—46) an.

† Nach Wackenroder (in einer bald folgenden Abhandlung) enthält das Eisenoxyd 30,028 p. c. Sauerstoff, dann ist das Atomgewicht des Eisens = 349,533 - 55,020 und das Aequiv. 349,533—27,960 (das 7—3½fache von O).

†† Das Aequivalent des Goldes ist jedenfalls besser doppelt so gross zu nehmen = 2486—199,2.

††† Marignac (Centralbl. 1843. S. 60) nimmt das Atomgew. des Kaliums = 490, also das Aeq. 39,3.

Digitized by Google

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte.		Aequivalente.	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Kobalt	Co	368,991	59,135	368,991	29,568
Kohlenstoff nach B.	C	76,438	12,250	76,438	6,125
— nach Liebig		75,850	12,140	75,850	6,070
— nach Dumas		37,500	6,000	—	—
— n. March. u. Erdm.		75,000	12,000	75,000	6,000
Kupfer	Cu	395,695	63,415	395,695	31,707
Lanthan *	La	451,879	—	—	—
Lithium	L	80,375	12,881	80,375	6,440
Magnesium	Mg	158,353	25,378	158,353	12,689
Mangan	Mn	345,887	55,432	345,887	27,716
Molybdän	Mo	598,520	95,920	598,520	47,960
Natrium	Na	290,897	46,620	290,897	23,310
Nickel	Ni	369,675	59,245	369,675	29,622
Osmium	Os	1244,487	199,444	1244,487	99,722
Palladium	Pd	665,899	106,708	665,899	53,359
Phosphor	P	196,143	31,436	392,286	31,436
Platin	Pt	1233,499	197,682	1233,499	98,841
Quecksilber	Hg	1265,822	202,863	1265,822	202,863
Rhodium	R	651,387	104,392	651,387	52,196
Sauerstoff nach B.	O	100,000	16,026	100,000	8,013
— n. Dumas und And.	—	100,000	16,000	100,000	8,000
Schwefel	S	201,165	32,239	201,165	16,119
Selen	Se	494,582	79,263	494,582	39,631
Silber **	Ag	1351,607	216,611	1351,607	108,305
Silicium	Si	277,312	44,442	277,312	22,221
Stickstoff ***	N	88,518	14,186	177,036	14,186
Strontium	Sr	547,285	87,709	547,285	43,854
Tantal	Ta	1153,715	184,896	1153,715	92,448
Tellur	Te	801,760	128,500	801,760	64,250

* Nach Choubine; Rammelsberg fand 454,88. Hermann (Centralblatt 1843. S. 858) nimmt 600—96 (Aeq. 600—48) an. Nach Mosander (Centr, 1843. S. 770) ist das Atomgewicht 580.

** Nach Marignac (Centralbl. 1843. S. 60) gerade 1350.

*** Neuere Versuche scheinen auf die Zahl 87,5 oder das Aequivalent 175—14 hinzudeuten. Berechnet man nach dem spec. Gew. des Stickstoffs (Dumas und Stas), so findet man 175,8. Svanberg (Jahresber. 22) fand aus dem wasserfr. salpeters. Bleioxyd im Mittel 174,37. Andersson kürzlich (Centralbl. 1843. S. 959).

Digitized by Google

Name des Körpers.	Zeichen	Atomgewichte.		Aequivalente.	
		O=100	H=1	O=100	H=1
Thorium	Th	744,910	119,292	744,910	59,646
Titan	Ti	303,662	48,664	303,662	24,332
Uran*	U	750,000	120,000	750,000	60,000
Vanadium	V	855,846	137,157	855,846	68,578
Wasserstoff n. Berz.	H	6,239	1,000	12,478	1,000
— n. Dumas, Erdm.	—	6,250	1,000	12,500	1,000
Wismuth**	Bi	886,918	142,139	886,918	71,069
Wolfram	W	1183,000	189,590	1183,000	94,795
Yttrium***	Y	402,514	64,508	402,514	32,254
Zink †	Zn	403,226	64,621	403,226	32,310
Zinn	Sn	735,296	117,840	735,296	58,920
Zirconium	Zr	420,201	67,340	420,201	33,670

Harze der Benzoe und ihre Zersetzungsproducte, nach Kopp.

Der Verf. hat die Benzoë nach Unverdorben und Stoltze analysirt und wesentlich dieselben Resultate erlangt; nur setzte sich aus der ätherischen Lösung des Alphaharzes mit der Zeit eine kleine Menge eines vierten röthlichen Harzes ab. Die quantitativen Ergebnisse waren folgende:

	1.	2.
Benzoësäure	14,0	14,5
Alphaharz	52,0	48,0
Betaharz	25,0	28,0
Gammaharz	3,0	3,5
Viertes Harz	0,8	0,5
Unreinigkeiten	5,2	5,5
	100,0	100,0

* Nach Rammelsberg und Peligot, cf. Centr. 1843. S. 577. 174,407. Ebelmen will 742,875. Wertheim (Centr. 1843. S. 586) 746,35.

** Die Abhandlung von Werther (Centralbl. 1843, S. 76) macht es fast gewiss, dass Wismuthoxyd doch $Bi_2 O_3$ und also die alte Zahl 1330,3 wieder anzunehmen sei. Cf. Jacquelain Centralbl. 1838. S. 296.

*** Die Richtigkeit dieser Zahlen wird durch die neueren Untersuchungen von Rose (Centr. 1843. S. 605) und Mosander (C. 1843. S. 771) zweifelhaft.

† Jacquelain, Centralbl. 1842. S. 748 fand 414. Vielleicht ist das Aeq. 412,5 = 33 das richtige.

Digitized by Google

Unterwirft man die Harze der Benzoë der trocknen Destillation, so entwickelt sich ölbildendes Gas; in der Retorte bleibt ein starker kohliger Rückstand und in den Vorlagen condensirt sich eine butterartige Substanz, welche sich unvollkommen durch Pressen zwischen Fliesspapier, vollkommner durch heisses Wasser, am vollständigsten durch verdünnte Alkalien, in einen festen, in Alkalien löslichen Theil und in ein, in Alkalien unlösliches Oel trennen lässt. Die erste Substanz ist Benzoësäure, das Oel ist Phenol, denn es giebt mit Salpetersäure Pikrinsalpetersäure, färbt mit Salzsäure das Tannenholz blau, kocht bei 200°, coagulirt Eiweiss und ist = $C_{12}H_6O_2$. 4 Aeq. Harz = $C_{80}H_{44}O_4$ liefern so 3 Benzoësäure = $C_{42}H_{38}O_{12}$, 1 Phenol = $C_{12}H_6O_2$, 8 C, 2 HO, 18 HC.

Behandelt man die Harze mit Salpetersäure, so werden sie unter Entwicklung salpetriger Dämpfe lebhaft angegriffen, in der Vorlage condensirt sich Benzoylwasserstoff, Blausäure und etwas Benzoësäure. Der Rückstand, mit kochendem Wasser ausgezogen, giebt eine Lösung, aus der sich beim Erkalten eine neue gelbe Säure, Benzoresinsäure (*ac. benzorésique*) absetzt. Die Mutterlauge enthält noch viel von dieser Säure nebst Pikrinsalpetersäure*. Man sättigt das Gemenge mit kohlensaurem Kali und lässt krystallisiren. Dabei schiesst das pikrinsalpetersaure Salz zuerst an und aus den concentrirten und durch eine Säure zersetzten Mutterlaugen erhält man die Benzoresinsäure.

Die Benzoresinsäure ist ein amorphes, gelblichweisses Pulver von stechendem Geschmack. Sie schmilzt bei 120°, höher hinauf verflüchtigt sie sich unter theilweiser Zersetzung und glänzend weisser Blättchen. Sie ist entzündlich und brennt mit rother rauchender Flamme. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether; die Lösung röthet Lakmus. Sie wird ohne Veränderung von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure gelöst und durch Wasser wieder niedergeschlagen. Die alkalischen Salze sind gelb und unkrystallisirbar, nur das Kalisalz lässt sich in krystallinischen Schüppchen erhalten. Die Lösung des Kalisalzes fällt Bleisalze schwefelgelb, Silbersalze bräunlichgelb, Kupfersalze hellgrün, Thonerdesalze rein gelb, Eisenoxydsalze gelblichweiss, Eisenoxydulsalze grünlichgelb.

Bei Behandlung mit Chromsäure geben die Benzoëharze Benzoësäure und etwas Benzoylwasserstoff.

Durch Behandlung mit trocknen Alkalien in der Hitze erhält man ein dem Benzon analoges Oel. (*l'Institut No.* 517.)

Ph. Walter über krystallisirtes und flüssiges Cedernöl (*Cedren.*)

Der krystallinische Theil des echten Cedernöls lässt sich durch

---

* Das Bleisalz derselben hat der Verf. in schönen, gelben, in der Hitze stark detonirenden Nadeln mit 1 Aeq. Wasser durch Vermischung concentr. Lösungen von essigs. Blei und pikrinsalpeters. Kali erhalten.

Digitized by Google

mehrmaliges Umkrystallisiren in Alkohol reinigen; es muss glänzend weiss sein, ohne den geringsten Zug ins Grünliche. Man schmolz es, und unterwarf es der Analyse mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali.

C	81,0	32 =	2400	81,3
H	11,8	28 =	350	11,8
O		2 =	200	6,9
			2950	100,0

Das spec. Gew. des Dampfes wurde = 8,4 gefunden; die Rechnung giebt $\frac{33,03}{4}$ = 8,27

Wenn man den flüssigen Theil des Cedernöls oder das Cedren dadurch zu reinigen sucht, dass man es mehrmals über Phosphorsäure destillirt, so gelingt es auf diese Art nicht, es vollkommen rein darzustellen. Um die Reinheit vollkommen zu machen, muss man das Kalium zur Hülfe nehmen; man destillirt das Oel nämlich mehrere Male über dieses Metall, bis das letztere sich nicht mehr mit einer rothen Haut bedeckt und das Cedren farblos übergeht. Das Cedren, welches W. ein andermal analysirte, war leicht gelblich gefärbt und kochte bei 248° C.; aber wenn man einige Zeit das Kochen fortsetzte, wurde es gelb, veränderte sich und der Kochpunkt stieg. Der Analyse unterworfen, gab es dem Verf. folgende Resultate:

C	87,99	32 =	2400	88,08
H	11,95	26 =	325	11,92
	99,94		2725	100,00

Die Dichtigkeit des Dampfes, nach dieser Formel berechnet, ist $\frac{30,55}{4}$ = 7,64. Der Versuch gab 7,9.

W. hat auch das natürliche Cedren mit Kalium in Berührung gebracht und es mehrere Male über Kalium destillirt, bis das letztere sich nicht mehr mit einer Haut bedeckte, sondern seinen Glanz behielt. Durch die Destillation über Kalium erhält man das natürliche Cedren farblos und mit denselben Charakteren und demselben Kochpunkte wie das künstliche Cedren. Der Analyse unterworfen, lieferte es 87,8 C und 12,01 H.

Die Zusammensetzung des natürlichen Cedrens ist also ganz dieselbe, wie die des künstlichen Cedrens. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. VIII. Juill.* 1843. *p.* 354—356).

E. Schweizer, über das Thujaöl.

Das Thujaöl kommt in dem gemeinen Lebensbaum, *Thuja occidentalis*, vor. Es ist ein Gemenge von wenigstens 2 verschie-

Digitized by Google

denen sauerstoffhaltigen Oelen, ein Kohlenwasserstoff existirt nicht in demselben. Frisch bereitet, ist es vollkommen farblos, nimmt aber bald eine gelbliche Farbe an. Es ertheilt der Thuja den eigenthümlichen Geruch und besitzt einen scharfen Geschmack. Es ist leichter als Wasser, in demselben nur wenig löslich, hingegen sehr leicht löslich in Weingeist und Aether.

Das durch Chlorcalcium entwässerte Oel von zwei verschiedenen Bereitungen zeigte folgende Zusammensetzung:

C	77,99	77,25
H	10,73	11,11
O	11,28	11,64

Bei der Destillation des Thujaöles beginnt das Sieden bei 190°, zwischen 193° und 197° geht am meisten über, das Thermometer zeigt innerhalb dieser Temperaturgrade nur langsam, das Destillat ist farblos; von 197° an steigt der Siedepunkt schneller bis zu 206°, das Uebergehende besitzt nun eine gelbliche Farbe; zuletzt bleibt ein kleiner rothgefärbter Rückstand.

Die bei verschiedenen Temperaturen gesammelten Portionen zeigten folgende Zusammensetzung:

	bei 193°	193-197°	197-206°
C	71,00	70,55	76,13
H	10,61	10,76	10,67
O	18,39	18,69	13,20

Kalihydrat färbt das Thujaöl augenblicklich schwarzbraun. Bei der Destillation des Gemenges geht ein Theil des Oeles unverändert über, ein anderer verändert sich durch das Kali in eine harzige Masse. Wenn das Uebergegangene auch mehrmals von Neuem über frisches Kalihydrat destillirt wird, so hat das Destillat dennoch immer die Eigenschaften des Thujaöles; seine Menge vermindert sich aber fortwährend.

Thujaöl, das auf diese Weise 5 Male über Kalihydrat destillirt wurde, enthielt C 78,87, H 10,98, O 10,15.

Wird der schwarzbraune Rückstand der Retorte mit Wasser behandelt, so scheidet sich ein harziger Klumpen aus, der in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, sich hingegen in reinem Wasser leicht löst. Er ist eine Verbindung von Kali mit einem sauren Harze, welches, in reinem Zustande dargestellt, leicht schmilzt, eine rothbraune Farbe besitzt, in Weingeist löslich ist und aus zwei Theilen besteht, von welchem der eine durch eine weingeistige Lösung von essigsaurem Bleioxyd ohne Zusatz von Ammoniak, der andere nur bei Zusatz von letzterem fällbar ist.

Die von der Harzverbindung getrennte alkalische Lösung wird beim Sättigen des Alkalis mit einer Säure milchig und es scheidet sich eine kleine Menge eines Oeles aus, welches sich durch seine Eigenschaften als Carvacrol zu erkennen giebt.

Jod wird von Thujaöl in ziemlich bedeutender Menge aufgelöst.

Digitized by Google

Beim Erhitzen in einem Destillationsgefässe findet eine sehr lebhafte Reaction Statt, die Flüssigkeit siedet bei Entfernung des Feuers fort, es entwickelt sich nur wenig Jodwasserstoffsäure und es destillirt ein Oel über, dessen Geruch schon anders ist als der des angewandten Oeles. Hört die Reaction auf und erhitzt man nun weiter, so geht ein dickes dunkel gefärbtes Oel über, zuletzt erscheinen Joddämpfe und es bleibt eine schwarze Masse zurück.

Wird das leicht flüchtige Product der Destillation wiederholt über Jod und dann zur Reinigung über gebrannten Kalk und zuletzt über Kalium destillirt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, das Thujon. Dasselbe ist farblos und besitzt einen dem Terpentinöl ähnlichen Geruch und scharfen Geschmack. Es ist leichter als Wasser und siedet zwischen 165 — 175°. Die Zusammensetzung des Thujons konnte aus Mangel an hinreichender Substanz zur vollständigen Reinigung nicht genau ausgemittelt werden.

Wenn man das dickflüssige Oel mit einer Lösung von Kali behandelt, so löst sich der grössere Theil darin, der kleinere wird abgeschieden. Dieser wird zur Entfernung des noch vorhandenen Jods mehrmals über gebranntem Kalk destillirt. Man erhält dann ein eigenthümliches Oel von dickflüssiger Consistenz, gelblicher Farbe, schwachem Geruch und mildem Geschmack. Leichter als Wasser. Brennt mit stark russender Flamme. — Es entsteht immer nur in geringer Menge, die Zusammensetzung konnte daher ebenfalls nicht genau bestimmt werden. Einer Analyse zufolge scheint es ebenfalls ein Kohlenwasserstoff zu sein, der viele Aehnlichkeit mit dem von Claus durch Einwirkung von Jod auf Campher erhaltenen Colophen hat.

Sättigt man die alkalische Lösung mit einer Säure, so scheidet sich Carvacrol in nicht unbeträchtlicher Menge aus; durch mehrmalige Destillation über gebranntem Kalk erhielt man dasselbe rein mit seinen eigenthümlichen Eigenschaften.

Die bei der Destillation zurückgebliebene schwarze Masse besteht aus einem dunkelrothbraunen Harze, das in Aether sehr leicht löslich, in Weingeist nur schwierig löslich ist, saure Eigenschaften zeigt und kein Jod enthält, und aus einem kohlenartigen, in Weingeist und Aether unlöslichen Körper.

Das Thujaöl verhält sich also auf eine ganz analoge Weise zu Jod wie der Campher nach den Untersuchungen von Claus; die Producte beider Reactionen entsprechen sich nicht nur hinsichtlich ihrer Bildungsweise, sondern auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften.

Bei der Destillation mit Phosphorsäure wird das Thujaöl nicht wesentlich verändert. Durch Schwefelsäure wird es sogleich verharzt.

Kalium oxydirt sich in Thujaöl ohne Entwickelung von Wasserstoff und verwandelt dasselbe in eine harzige Masse. (*Journ. für prakt. Chem. XXX. p.* 376—378.)

Digitized by Google

Elementaranalytische Untersuchungen über Blut und Galle, von Scharlau.

Der Verf. hat für die Physiologie dadurch neue Gesichtspunkte der Betrachtung zu gewinnen gesucht, dass er vom Blute und der Galle im normalen und krankhaften Zustande Elementaranalysen anstellte und nun insbesondere darauf achtete, in welcher Beziehung ein vorhandenes Plus oder Minus von Kohlenstoff mit den vorhandenen Krankheitszuständen und der dabei besonders afficirten oder zu Ausgleichung des abnormen Zustandes in Anspruch zu nehmenden Secretion steht. Wir können uns dabei in der Hauptsache nur auf Mittheilung der analytischen Resultate und nothwendigsten Nebenbemerkungen beschränken, da ein weiteres Eingehen in physiologische und pathologische Discussionen, die sich hier noch grösstentheils auf dem Gebiete des rein Hypothetischen bewegen, ausserhalb der Grenzen unseres Blattes liegt.

Das normale Blut enthält trocken berechnet:

	Menschenblut.	Aalblut.	Froschblut.	Schildkrötenblut.
C	52,7	52,34	52,89	53,06
H	7,5	7,50	7,53	7,56
N	18,6	18,71	18,58	18,35
O	21,2	21,00	21,02	21,06

Im flüssigen Zustande dagegen stellt sich, wegen des verschiedenen Wassergehaltes, die Sache anders:

	Menschenblut.	Aalblut.	Froschblut.	Schildkrötenblut.
C	15,58	12,61	8,44	16,12
H	10,04	10,24	10,52	10,01
N	5,00	3,93	2,70	5,28
O	69,38	73,22	78,34	68,64

	Ziegenblut.	Taubenblut.	Forellenblut.	Pferdeblut.
C	13,81	13,03	10,72	13,89
H	10,16	10,20	10,37	10,16
N	4,40	4,33	3,32	4,40
O	71,63	72,44	75,57	71,55

Uebrigens ist der im trocknen Zustande für alle Thierklassen sehr gleiche Kohlenstoffgehalt des Blutes auch im gesunden Zustande nicht immer gleich, da durch die Verdauung ein kohlenstoffreicheres Blut gebildet wird, womit die Neigung zum Schlaf während der Verdauung zusammenhängt. Ein durch verminderte Verbrennung bedingter Kohlenstoffüberschuss des Blutes wird, in nicht bedeutendem Grade, das Leben noch nicht gefährden, aber die Energie des Lebens vermindert sich, da die Erregung des Nervensystems mangelhaft geschieht.

Da das Blut für alle Absonderungen und die ganze Ernährung dient, so muss natürlich auch das von den verschiedenen Organen zu-

Digitized by Google

rückkehrende venöse Blut verschiedene Zusammensetzung haben. Folgende Analysen wurden mit dem trocknen Blute aus den Venenstämmen derselben Leichen angestellt:

	I. Vena jugularis.	*V. hepatica.*	*V. iliaca.*	*V. portae.*
C	39,6	31,6	33,6	41,4
H	5,0	4,5	6,0	6,2

	II. Vena cava superior	*Vena hepatica*	*Arteria pulmonalis*	*Aorta.*
C	41,0	49,0	50,0	49,0
H	5,8	6,4	6,7	6,6

Die *V. jug.* und *cava sup.* enthalten weniger C, weil das Gehirn viel Kohlenstoff zu Bildung der Hirnfette consumirt; die *V. hepatica* enthält weniger C wegen der Gallenbildung, dagegen enthält die *V. portae* mehr C als die *V. hepatica*, weil sie durch die Resorption in den Darmzellen sich mit Nahrungsstoff beladen hat. Die Leichen waren von Typhuskranken und da im Typhus die Ernährung sehr danieder liegt, so sind im normalen Zustande die Differenzen jedenfalls grösser. Das verschieden gemischte Blut aus den Venenstämmen vereinigt sich in den Lungen zu einer gleichförmigen Flüssigkeit.

Entsteht ein Missverhältniss zwischen Aufnahme und Consumtion der Elemente, so sind fehlerhafte Secretion und Ernährung die Folge davon. Ein Ueberschuss von C wird immer entstehen, wenn zu wenig Sauerstoff, aus irgend welcher Ursache, eingeathmet wird. Ein kohlenstoffreicheres Blut erregt aber das Nervensystem unvollkommen. Der Organismus seinerseits sucht durch Secretionen dieses Missverhältniss auszugleichen und es wird ihm dies mit Erfolg gelingen, sobald die eingeleiteten Secretionen weder eine Entartung des Gewebe herbeiführen, noch sich in Höhlen ergiessen, aus denen kein Ausweg ist. Alles ärztliche Handeln beruht auf der Einleitung der für den gegebenen Fall passenden Absonderungen. Folgende vergleichende Analysen werden einiges Licht auf die Beziehung zwischen gewissen Krankheitszuständen und gewissen Absonderungen werfen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
C	51,0	55,8	52,0	50,6	48,2	49,6	48,0	42,0	47,6	32,4	51,6	26,8	35,4	49,2	61,2	58,0
H	7,8	6,1	6,5	6,5	6,5	4,3	6,7	4,3	6,4	6,7	4,3	6,7	6,4	7,6	7,0	4,2

1) Blut eines gesunden Mannes aus der Armvene.

2) Blut bei acuter Tuberculosis der rechten Lunge.

3) 4) u. 5) normales Blut dreier Personen verschiedenen Alters und Geschlechts, das kohlenstoffreichste von der schwächlichsten.

6) Blut eines jungen epileptischen Mädchens, von lymphatisch-venöser Constitution.

7) Blut eines 40jährigen Mannes, an Unterleibsvollblütigkeit und Epilepsie leidend.

Digitized by Google

8) Blut eines früher apoplektischen, jetzt epileptischen Mannes von 62 Jahren.

9) Blut eines 20jährigen chlorotischen Mädchens.

10) Blut eines jungen Mannes, an Blutspeien leidend, mit Anlage zur foriden Schwindsucht.

11) Blut eines 40jährigen Mannes, der an Unterleibsvollblütigkeit, Anschwellung der Milz und period. Blutung aus den Dünndarmvenen leidet.

12) Blut einer 38jährigen, am Brustkrebs leidenden Frau, die kurz vor ihrem Ende eine heftige Pleuritis erlitt.

13) Blut einer 35jährigen Frau, an Unterleibsvollblütigkeit und Bluterguss aus den Magenvenen leidend.

14) Blut einer 45jährigen Frau mit häufigen Blutungen der Mastdarmvenen.

15) Blut eines 45jährigen häufig an Schwindel leidenden Mannes mit apoplektischer Anlage.

16) Blut eines 47jährigen Säufers.

Wenn es nun hierbei nicht sowohl auf den absoluten Kohlenstoffgehalt des Bluts, als auf das relative Verhältniss zwischen C und H ankommt, welches im normalen Blute = 51 : 7,8 ist, so enthält hiernach:

No.	2	13	p. c. C	+
No.	3	9	p. c. C	+
No.	4	7	p. c. C	+
No.	5	5	p. c. C	+
No.	6	20	p. c. C	+
No.	7	5	p. c. C	+
No.	8	14	p. c. C	+
No.	9	5	p. c. C	+
No.	10	10	p. c. C	—
No.	11	23	p. c. C	+
No.	12	16	p. c. C	—
No.	13	7	p. c. C	—
No.	14	5	p. c. C	+
No.	15	12	p. c. C	+
No.	16	30	p. c. C	+

Es ist nun wahrscheinlich, dass um einen Kohlenstoffüberschuss im Körper auszugleichen, vorzugsweise die kohlenstoffreichen Secretionen der Lunge, der Haut, des Dünndarms und besonders der Leber in Anspruch genommen werden; so wie für Stickstoffüberschuss die Harnsecretion. Vermehrung der Secretionsthätigkeit eines Organs setzt aber vermehrten Blutandrang dahin und somit auch die Bedingung zu Structurveränderungen, so wie grössere Empfänglichkeit gegen äussere Schädlichkeiten. So lange die Secretion ihren Gang geht, wird das Allgemeinbefinden nicht gestört, wird sie aber unterdrückt, so machen sich dann die örtlichen Veränderungen der Blutbewegung als Stasis, Congestion, Entzündung, die allgemeine Mitleidenschaft des Körpers als Fieber bemerklich. Zuweilen wird dabei die Function

Digitized by Google

der Secretion auf ein anderes Organ übertragen. — Wie die Nahrung auf Veränderung des Kohlenstoffgehalts im Blute einwirken kann, sieht man aus dem Säuferblute No. 16, auch erklären sich hieraus von selbst die krankhaften Zustände, zu denen die Säufer geneigt sind. — Die ärztliche Thätigkeit besteht nun in der Unterstützung des Localisirungsbestrebens der Natur, wobei natürlich die passenden Secretionen zu wählen sind und darin, dass ein zu starkes Bestreben dieser Art, welches durch den Blutandrang die Thätigkeit des Organs hemmen kann, durch Ableitung auf andere Organe gemindert werde. Gastrische Fieber sind Krankheiten mit kohlenstoffreichem Blute, in denen Leber und Darmschleimhaut den Reinigungsprocess übernehmen. Dabei wird häufig zu Anfange durch die zu grosse Ueberfüllung der Leber die Gallensecretion gehindert, die Gallenbestandtheile bleiben im Blute, das kohlenstoffreiche Blut wirkt auf Gehirn und Rückenmark u. s. w. Erst, wenn durch beschleunigtes Athmen, Haut- und Darmsecretion ein Theil des Kohlenstoffüberschusses entfernt ist, beginnt die Gallensecretion reichlich. In der Galle verhält sich C : H nahe wie im Blute, nämlich 54,2 C und 8,4 H. Im Anfange des beschriebenen Processes ist sie noch arm an C; durch Erbrechen entleerte Galle enthielt 33,6 C und 4,9 H; durch den Mastdarm gleichzeitig entleerte 39,2 C und 5,9 H. — In einer andern Form der gastrischen Fieber, welche sehr langsam verläuft und in der das Blut 57,8 C und 7,0 H enthielt, übernimmt die Darmschleimhaut die Secretion; die Galle enthält nur 31,0 C und 7,5 H, dagegen der Darmschleim 57,2 C und 8,8 H.

Im sogenannten Abdominaltyphus geben die Analysen des Blutes und der Galle folgende Resultate:

Blut:

	Am zweiten Tage durch Schröpfen	Am achten Tage durch Schröpfen	Am vierten Tage durch Egel	Am fünften Tage aus der Armvene	Am siebenten Tage aus der Armvene	Am zehnten Tage aus der Leiche	Am 14ten Tage aus der Leiche	Am 26sten Tage aus der Leiche
C	48,2	50,2	66,2	59,8	48,6	41,0	31,6	25,0
H	8,4	4,5	7,6	7,0	5,8	5,8	4,3	6,0

Galle:

	Am 13ten Tage aus der Leiche	Am 12½ Tage desgl.	Am 8ten Tage desgl.	Am 10ten Tage desgl.	Am 10ten Tage desgl.	Am 26sten Tage desgl.
C	33,4	31,3	43,0	27,0	30,2	33,3
H	4,3	10,0	4,3	6,4	6,4	6,0

Digitized by Google

Im Abdominaltyphus ist also ganz zu Anfange das Blut bedeutend kohlenstoffreich. Während der ersten acht Tage ist das Blut der Hautgefässe noch kohlenstoffarm, erst mit beginnender Hautkrise vermehrt sich der Kohlenstoff darin. Die Galle ist sehr arm an C. Der Urin ist sehr sauer und enthält viel Milchsäure und in Folge davon bilden sich Harnsäuresedimente; er wird aber bald faulig und alkalisch. Die Darmausleerungen sind anfangs zurückgehalten, später häufig, wässrig und alkalisch mit Krystallen von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Schweiss und Speichel sind sauer, meist auch die Galle. Der Sectionsbefund weist eine Localisirung des Processes in der Schleimhaut der Bronchien, der Lungen, des Dünndarms, des Ileums und in den Peyer'schen Drüsen nach; die Leber ist in unvollkommner Thätigkeit. Mit der Genesung verschwinden jene Localisirungen. Der Arzt hat dieser einseitigen Localisirung entgegen zu wirken und Leber- und Hautthätigkeit herzustellen. — Das Chlor wirkt nach dem Verf. darum so kräftig, weil es dem Blute Wasserstoff entzieht und es dadurch seiner bestimmten Beziehung zu diesem oder jenem Secretionsorgane beraubt. Es überträgt die Secretion von Dünndarm- und Bronchialschleimhaut auf Leber und Haut. Calomel erhöht die Leberthätigkeit und bewirkt sehr kohlenstoffreiche Ausleerungen. Nach Liebig enthält Typhusblut stets Ammoniak, u. L. erklärt sich daraus das Vorkommen des Tripelphosphates in den Darmausleerungen. (*Medic. Vierteljahresschrift* 1843. *S.* 566—605.)

Einfache Methode zu Bestimmung des kohlensauren Kalks in den Kalksteinen, von Lawrence Smith.

Folgende Methode, welche ebenfalls auf der Sättigung des kohlensauren Kalks durch eine Säure in graduirten Röhren beruht, bestimmt allerdings die Magnesia auch als Kalk, doch kann in den meisten Fällen der daraus hervorgehende Fehler vernachlässigt werden. — Das Eigenthümliche der Methode besteht darin, dass man eine bestimmte Quantität des zu prüfenden Kalksteins mit einer solchen Quantität von Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, welche erforderlich wäre, den Kalk zu sättigen, unter der Voraussetzung, dass es reiner kohlensaurer Kalk wäre. Ist diess geschehen, so bestimmt man durch Ammoniak den Säureüberschuss in der Flüssigkeit.

Man bedarf zu dem Ende zweier graduirter Röhren, welche unten in eine enge Spitze, die aber geöffnet bleibt, ausgezogen, oben dagegen mittels eines Korks mit einem engen Glasrohre verbunden sind, so dass man das Rohr durch Eintauchen füllen, das Ausfliessen aus der untern Oeffnung aber durch den auf das obere Röhrchen gelegten Finger reguliren kann. Die eine dieser Röhren, welche eine Unze fasst, ist 8—10 Zoll lang und in 100 gleiche Theile getheilt. Die andere braucht nur ungefähr halb so viel zu fassen und enthält nur 3 Theilstriche, welche 5, 10 und 50 Graden an der grössern

Digitized by Google

Röhre entsprechen. Man bereitet sich nun erst eine Probesäure, indem man 50 Gran reinen kohlensauren Kalk abwägt und aus der grössern Tropfröhre, die mit Salzsäure oder Salpetersäure gefüllt ist, in eine Tasse so lange mit Säure versetzt, bis der Kalk völlig neutralisirt ist. Man bemerkt nun, wie viel man Säure verbraucht hat, und verdünnt dann die vorräthige Säure mit so viel Wasser, dass nun 50° erforderlich sind, um 50 Gran kohlensauren Kalk zu sättigen. Hätte man also z. B. 35° Säure gebraucht, so würden je 35 Theile der Säure mit 15 Theilen Wasser zu vermischen sein. — Auf gleiche Art bereitet man sich nun ein Aetzammoniak, von welchem 100 Th. gerade hinreichen, um 50 Theile der Probesäure zu neutralisiren.

Für jede Probe wägt man nun 50 Gran des zu untersuchenden fein gepulverten Kalksteins ab, bringt ihn nebst 1 Unze Wasser in ein Schälchen, füllt die kleinere Tropfröhre bis 50° mit der Probesäure, und lässt nun unter stetem Umrühren vorsichtig die Säure zu dem Kalke treten; ist alle Einwirkung und Gasentwicklung vorüber, so füllt man die grössere Tropfröhre bis 100° mit der Ammoniakflüssigkeit und lässt nun diese unter stetem Umrühren hinzutropfen, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden ist. Der Grad, bei welchem dann das Niveau des Ammoniaks in der Röhre steht, giebt natürlich unmittelbar die Procente an kohlensaurem Kalk an.

Bei Kalkmergeln, welche Thon enthalten, wird von der Säure ein Theil der Thonerde mit aufgelöst. Bei dem Zusatze des Ammoniaks wird die Thonerde als ein Niederschlag ausgeschieden, der sich so lange immer wieder auflöst, als noch freie Säure vorhanden ist, Er ist daher als ein Hülfsmittel zu Erkennung der Sättigung zu benutzen, und man hört mit dem Ammoniakzusatz auf, sobald er constant wird. Dabei wird die an die Thonerde gebundene Säure von Ammoniak eben so rasch gesättigt, als die freie und es entsteht hieraus kein Irrthum.

Hat man zu viel Ammoniak zugesetzt, so setzt man wieder 5—10° Säure mittels der kleinen Tropfröhre zu, und dann noch einmal Ammoniak bis zur Sättigung. Zu dem erhaltenen Grade ist dann aber 10 oder 20 zu addiren, je nachdem 5 oder 10 Grad Säure genommen wurden. (*Sillim. americ. Journ. of Science. XLV. pag.* 262—266.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Reinsch's Methode, Arsenik nachzuweisen. Christison hat sich überzeugt, dass man durch Kupferblech in salzsauren Flüssigkeiten bis $^1/_{333000}$ Arsenik nachzuweisen im Stande ist und empfiehlt daher die Anwendung dieser Methode warm. Beim Auskochen der organischen Substanzen mit verdünnter Salzsäure muss stets ein entschiedener Säureüberschuss vorhanden sein; in der Regel genügt $^1/_{33}$ von dem Vol. der Flüssigkeit an gewöhnlicher Salzsäure, bei fauligen thierischen Substanzen muss jedoch bei

Digitized by Google

weitem mehr genommen werden, da sich hier Ammoniak entwickelt. Christison empfiehlt ferner, die Flüssigkeit jedesmal zu filtriren. — Das Kupfer ist am besten in der Gestalt des dünnsten Blechs anzuwenden. Bei wenig Arsen dauert es wohl eine halbe Stunde, ehe alles Arsen ausgefällt ist. Man soll dann nach Chr. das Kupferblech mit dem Arsenikbelege herausnehmen, in kleine Stückchen schneiden und in einer Glasröhre zum Rothglühen erhitzen. War der weisse Beleg Arsenik, so wird man jetzt ein Sublimat erhalten, an dem unter 4—5maliger Vergrösserung deutlich dreiseitige Krystallfacetten zu erkennen sind. Einen Theil des Sublimats kann man dann auflösen und mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak und Schwefelwasserstoff prüfen. Turner hat 1826 zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die Beobachtung der Krystallform des Sublimats das untrüglichste Mittel zu Erkennung des Arsens sei und man hat auch seitdem in Schottland in gerichtlichen Fällen sich dieser Methode bedient. Neuerdings hat Wackenroder denselben Gegenstand in Anregung gebracht. (*Dubl. Journ. of med. Sc.* 1843. *Nov. p.* 309—312.)

Aetherhaltiges Wasser als Aufbewahrungs- und Lösungsmittel. Bouchardat hat die Beobachtung gemacht, dass sich feine anatomische Präparate und andere organische Körper, die man ohne alle Formveränderung aufzubewahren wünscht, am besten in einem mit Aether gesättigten Wasser, natürlich in luftdicht verschlossenen Gefässen halten. In dem Wasser löst man etwas Zucker oder dergleichen auf, um die Veränderung der Form durch Einsaugen des Wassers zu verhüten (*pour donner à l'eau un coefficient endosmosique pareil à celui de la matière*). Auch zu Macerationen anatomischer Präparate eignet sich das ätherhaltige Wasser vorzüglich, da es den mechanisch auflockernden Effect hat, ohne chemische Zersetzung zuzulassen. Aus demselben Grunde nun, weil diese Flüssigkeit alle Vortheile des Wassers als Lösungsmittel hat, ohne doch Gelegenheit zu freiwilligen Zersetzungen zu geben, empfiehlt B. dieselbe auch statt des reinen Wassers zu Ausziehung der Vegetabilien, wenigstens da, wo man die Extracte im Vacuo abdampft, also den Aether ohne Schwierigkeit widergewinnen kann. (*Bullet. de thérap. XXV. p.* 280—281.)

Festes Eisenjodür erhält man von constanter Zusammensetzung in bräunlichgrünen krystallinischen sehr deliquescirenden Stücken nach Mialhe leicht, wenn man die nach Dupasquier bereitete concentrirte Eisenjodürlösung unter Zusatz von Eisendraht oder Eisendrahtspänen in einer Porzellanschale rasch so weit abdampft, dass ein Tropfen auf einer kalten Platte erstarrt, dann von dem Eisen ab- und auf eine kalte Glas- oder Porzellanplatte ausgiesst. Die erstarrte Masse wird sogleich in kleine luftdicht verschlossene Gläser gebracht. Indessen verändert sich das Präparat trotz aller Vorsicht bei der Aufbewahrung ziemlich schnell. (*Bull. de thérap. XXV. p.* 278—280.)

Verfälschung des einfach chroms. Kalis. Nach der Beobachtung des Herrn C. Erdmann in Leipzig kommt jetzt im Handel ein chroms. Kali aus England vor, welches aber weiter nichts ist als chromsaures Natron, noch dazu mit Glaubersalz verunreinigt. Nun enthält aber das chromsaure Natron, wenn es bei einer Temperatur unter 30° krystallisirt ist, 53 p. c.

Digitized by Google

Wasser (Kopp), während das Kalisalz unter allen Umständen wasserfrei ist. Da nun das fragliche falsche chromsaure Kali vielfach Klagen über seine geringe Wirksamkeit veranlasst und allerdings einen bedeutenden Wassergehalt ergeben hat, so ist jedenfalls jene Verfälschung eine nicht unabsichtliche, auf diesen Wassergehalt des bei niederer Temperatur krystallisirenden (und dann ganz die Form des Glaubersalzes habenden) chroms. Natrons gegründete. Bei höherer Temperatur erhält man das chromsaure Natron eben so wasserfrei, als das Kalisalz und dann würde man in der That wegen des kleinern Aequivalentes des Natrons bei dieser Substitution an Chromsäuregehalt gewinnen, wenn das Natronsalz rein ist. D. Red.

Gallertkapseln für Pillen. Mialhe fand die neulich von Vée empfohlene Mischung zu Bereitung der Gallertkapseln nicht gut: sie trocknet langsam und die Oeffnung schliesst sich schlecht. Besser ist es, die Mischung im Wasserbade aus 8 Th. Wasser, 8 Th. trockner Gelatine, 2 Th. Zucker und 1 Th. *G. arab.* zu bereiten u. damit wie angegeben zu verfahren. Zu Schliessung der Oeffnung bedarf es keines besondern Pfropfes, sondern nur einer kurzen Erwärmung über der Lampenflamme. (*Bull. de thérap. XXIV. p.* 202.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in Prag.

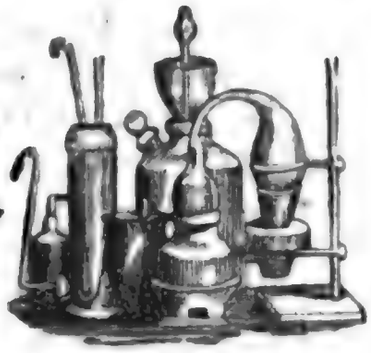
Die Apparate

zur Prüfung der Pottasche, des Braunsteins und Essigs
nach Fresenius und Will
sind vollständig zu haben bei
Wenzel Batka in Prag.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



10. Jan. 1844. № 2.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Bestandtheile der Trüffeln, von Riegel. — Früchte der *Hippophaë rhamnoides*, untersucht von Santagata. — Eigenthümliche Säure des orientalischen Bezoars, von Lipowitz. — Ueber die Bestandtheile der Lymphe, von H. Nasse. — Alkalische Reaction der Borsäure und ihrer Salze, nach Herzog. — Sobrero, über die Pyroguajacsäure.

KL. MITTH. Darstellung des Antimonoxyds. — Untersuchung eines Speichelsteines. — Medicinische Chocolaten.

Ueber die Bestandtheile der Trüffeln, von Riegel.

In den vom Verf, untersuchten getrockneten Périgord-Trüffeln fanden sich folgende Stoffe, die Erwähnung verdienen: Braunes fettes Oel (Olein) mit Spuren von ätherischem Oel, Harz von scharfem kratzendem Geschmack, Osmazom, Schwammzucker, in Alkohol unlösliche stickstoffhaltige Substanz, Schwammsäure, Boletsäure, Phosphorsäure, Kali, Ammoniak, Pflanzenschleim, Pflanzeneiweiss, Pectin und Fungin (Schwammskelett).

Braunes fettes Oel. Dieses Oel erhält man auf die Art, dass man die getrockneten und zerstossenen Trüffeln so lange mit Aether digerirt, als dieser noch etwas davon aufnimmt, worauf man den grössten Theil des Aethers abdestillirt und das zuletzt Uebrigbleibende dann in einem offenen Gefässe eindampft; es bleibt ein gelblich- oder vielmehr grünlichbraunes Oel von einem eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruche nach gebratenen Aepfeln und einem unangenehmen, etwas ranzigen, scharfen und kratzenden Geschmacke. Nach längerer Zeit scheidet sich krystall. Stearin aus. Es röthet Lakmuspapier, sinkt in Wasser unter, giebt bei der Destillation eine Spur eines flüchtigen Oeles und löst sich in Alkohol, besonders in heissem, und ätherischen Oelen auf. Kaustisches Kali und Ammoniak wirken bei gewöhnlicher Temperatur wenig auf dasselbe ein, erst beim Erhitzen erfolgt die Saponification. Mit Schwefelsäure vermischt, löet es sich in demselben zu einer anfangs rothbraunen, dann dunkelbraun, endlich

Digitized by Google

schwarz werdenden, dick fliessenden Flüssigkeit auf, die vom Wasser zersetzt wird.

Braunes scharfes Harz. Man erhält dasselbe, wenn der alkoholische Auszug der Trüffeln zur Entfernung des braunen fetten Oels mit Aether, so lange dieser noch etwas davon aufnimmt, digerirt, der Rückstand mit Wasser, welches Osmazon etc. auflöst, behandelt und das zuletzt Uebrigbleibende in Alkohol aufgelöst wird. Von der weingeistigen Auflösung wird der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt und der Rückstand bei gelinder Hitze im Wasserbade eingedampft; das Harz bleibt als eine geruchlose, dunkelgelbbraune Masse von scharfem kratzendem Geschmacke zurück. Es ist in Alkohol ziemlich leicht, ebenso in fetten und ätherischen Oelen löslich, dagegen in kaustischem Kali, Natron und Ammoniak schwer löslich. Die alkoholische Lösung röthet schwach Lakmuspapier, wird durch eine spirituöse Auflösung etwas getrübt; Ammoniakflüssigkeit bringt darin ebenfalls eine starke Trübung hervor.

Spirituöse Auflösungen von essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd bringen in der weingeistigen Lösung des Harzes schmutzigweisse Fällungen hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst das Harz ohne Zersetzung auf, die Auflösung wird von Wasser gefällt. Salpetersäure löst es mit Hülfe der Wärme unter Stickoxydgasentwickelung, und bei fortwährender Einwirkung unter Bildung von künstlichem Gerbestoff und etwas Oxalsäure.

Schwammzucker. Um ihn darzustellen, zerreibt man den frischen Schwamm mit ein wenig Wasser, seiht die Masse, presst sie aus und dampft die Flüssigkeit bis fast zur Trockne ab. Der Rückstand oder das durch Behandlung der getrockneten, gröblich zerstossenen Schwämme, wie Morcheln oder Trüffeln, mit kochendem Wasser erhaltene Extract wird mit Alkohol digerirt, so lange als dieser noch etwas auflöst, der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und durch Abdampfen concentrirt; aus der braunen Flüssigkeit setzen sich Krystalle von unreinem Schwammzucker ab, die durch mehrmaliges Auflösen in kochend heissem Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt werden.

Der Schwammzucker besitzt eine sehr grosse Neigung zum Krystallisiren, sowohl aus seiner wässrigen, als aus seiner weingeistigen Auflösung, und schliesst beim freiwilligen Abdampfen in langen weissen, glänzenden, vierseitigen Prismen mit quadratischer Basis an. Ein Tropfen, selbst von einer verdünnten Auflösung, giebt beim Eintrocknen auf Glas eine schöne Krystallvegetation; durch diese grosse Neigung zu krystallisiren ist derselbe in den Schwämmen leicht aufzufinden und nachzuweisen, und kann deshalb nicht leicht mit einer andern Zuckerart, höchstens dem Mannit, verwechselt werden. Er ist in Alkohol und Wasser etwas schwerer auflöslich als Rohrzucker, schmeckt weniger süss als der Rohr-, Trauben- und Mannazucker, und seine Auflösung in Wasser geht mit Hefe in Weingährung über. Gelinde erhitzt, schmilzt er und gesteht zu einer klaren, farblosen, durchsichtigen Masse, die beim stärkeren Erhitzen Gas entwickelt und

Digitized by Google

sich mehr gelb und endlich braun färbt. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit rother Farbe auf, ein Zusatz von Wasser bewirkt die Ausscheidung eines weissen Coagulums. Die von Schrader bei dem Zucker von *Helvella Mitra* durch Einwirkung von Schwefelsäure beobachteten Dämpfe von Aether konnte R. nicht wahrnehmen. Mit Salpetersäure giebt er Aepfelsäure und Oxalsäure, und keine Schleimsäure; Chlorwasserstoffsäure löst ihn zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der Auflösung schiesst er unverändert an. Kaustische Kalilösung löst den Schwammzucker zu einer farblosen Flüssigkeit auf, der Zucker verliert dadurch seine Süssigkeit; er verbindet sich mit den alkalischen Erden und einigen Metalloxyden. Das Verhalten des Schwammzuckers gegen Basen und Salze wird R. zum Gegenstande einer besondern Untersuchung machen und die Resultate derselben im Jahrbuche mittheilen.

Schwammsäure. R. erhielt die Schwammsäure nach Braconnot, indem er die zerstossenen Schwämme auspresste und den Saft erhitzte, bis das vegetabilische Eiweiss geronnen war, dann filtrirte und das Filtrat bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz abdampfte. Der Rückstand oder das durch Behandlung der getrockneten und zerstossenen Schwämme mit kochendem Wasser bereitete Extract wird mit Alkohol digerirt, welcher die schwammsaure Verbindung unaufgelöst lässt, die mit Alkohol gut gewaschen wird. Die rückständige braune Masse wird in Wasser aufgelöst, filtrirt und so lange mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd versetzt, als diese noch einen Niederschlag erzeugt. Der Niederschlag von unreinem schwammsaurem Bleioxyd wird mit der 10fachen Menge ihres Gewichtes verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die so erhaltene Schwammsäure mit Ammoniak gesättigt und zur Krystallisation abgedampft. Das schwammsaure Ammoniak befreit man durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisiren von den färbenden extractiven Materien, und sobald man dasselbe farblos erhalten, wird es in Wasser aufgelöst, mit Bleizuckerlösung gefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag entweder mit Schwefelsäure, oder besser mit Schwefelwasserstoffgas, zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz abgedampft.

Die grosse Löslichkeit des schwammsauren Ammoniaks erschwert sehr die Darstellung desselben im reinen Zustande und dadurch die der reinen Säure, indem die extractiven Materien stets mitfolgen. Besser fand R. daher folgendes Verfahren zur Reindarstellung der Säure. Man sättigt die durch Zersetzung des unreinen schwammsauren Bleioxyds mittels verdünnter Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit mit Natroncarbonat, dampft die Auflösung zur Trockne ab und behandelt den Rückstand von Natronfungat so lange mit Alkohol von 0,86 spec. Gew., als derselbe sich noch färbt. Der in Alkohol unlösliche Salzrückstand wird in Wasser aufgelöst und die Auflösung mit Bleizuckerlösung gefällt, der jetzt weisse Niederschlag von Bleifungat, nachdem er gehörig ausgesüsst, mit Schwefelwasserstoffgas

Digitized by Google

zersetzt, und die filtrirte saure Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abgedampft.

Die Schwammsäure ist eine syrupdicke, farblose Flüssigkeit, ohne Geruch, von scharf saurem Geschmack, aus der Luft Wasser anziehend, mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar und auflöslich in Aether, jedoch nur in einem gewissen Verhältnisse. Sie röthet Lakmuspapier, kann nicht krystallisirt erhalten werden, und zerfliesst wieder nach dem Eintrocknen. Die Ammoniakverbindung krystallisirt mit Ueberschuss an Säure in grossen regelmässigen Prismen, die in 2 Th. kalten Wassers löslich sind; das Kalksalz in kleinen, 4seitigen Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich. Die Schwammsäure fällt nur in Verbindung mit Basen essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd vollständig, indem die Fungate von Bleioxyd und Silberoxyd in freier Säure leicht löslich sind.

Boletsäure. Um die Boletsäure zu erhalten, behandelt man den bis zur Syrupsconsistenz abgedampften, ausgepressten Saft der frischen oder das wässrige Extract der trocknen Schwämme mit Alkohol von 0,845 spec. Gew. Der unaufgelöste Rückstand wird, nachdem er gut mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt, der ausgesüsste Rückstand mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die so erhaltene verdünnte Säure abgedampft, wobei die Boletsäure in kleinen weissen Krystallen anschiesst und eine sehr saure Mutterlauge zurücklässt, die neben Schwammsäure noch Phosphorsäure enthält. Durch Auflösen der Krystalle in Alkohol und Abdampfen der alkoholischen filtrirten Auflösung erhält man die Säure in reinen Krystallen. Die Boletsäure bildet kleine farblose, 4seitige prismatische Krystalle, die denen des Weinsteins ähnlich, geruchlos sind. sehr sauer schmecken, zwischen den Zähnen knirschen, an der Luft sich nicht verändern, in 160 Theilen Wasser von + 20° und in 40 Th. Weingeists von 0,845 spec. Gew. sich auflösen. Die Boletsäure besitzt die Eigenschaft, das Eisenoxyd vollkommen aus seinen Salzen zu fällen, dagegen fällt sie das Oxydul nicht. Das boletsaure Eisenoxyd, das eine rostrothe Farbe besitzt, wird sowohl von der freien Säure als ihren Salzen niedergeschlagen.

Schwammskelett oder Fungin. Das Fungin ist weiss oder vielmehr weissgelblich, faserig, in feuchtem Zustande weich, wenig elastisch und von fadem Geschmack. In Wasser aufgeweicht und an der Luft gelassen, wird es weicher und fault anfangs mit fadem, hernach mit faulem thierischem Geruche. Das Wasser wirkt nicht auf Reagenspapier, enthält eine sehr geringe Menge Schwefelwasserstoffs und giebt mit Essigsäure einen schleimigen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt das Fungin und Salpetersäure löst es unter Stickoxydgasentwickelung auf; es färbt sich zuerst gelb, erweicht dann, schwillt auf und verwandelt sich in bittern Stoff, Gerbstoff, Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, verwandelt es sich in eine gallertartige Substanz, die sich auflöst und aus der Auflösung durch Alkali wieder ge-

Digitized by Google

fällt wird. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird das Fungin in eine weiche, halbschleimige Materie verwandelt, welche durch Digestion mit basisch essigsaurem Blei oder mit Galläpfelinfusion erhärtet, durch Aufnahme von Bleioxyd und Gerbsäure. Eine concentrirte Auflösung von kaustischem Kali löst das Fungin im Kochen langsam zu einer seifenähnlichen, durch Säuren in Flocken fällbaren Masse auf. Das Fungin brennt, wenn es trocken ist, ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen, mit ziemlich lebhafter Flamme, dem Geruche nach gebranntem Brode und mit Hinterlassung einer weissen, phosphorsauren Kalk enthaltenden Asche. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 222 - 235.)

Früchte der ***Hyppophaë rhamnoides***, untersucht von SANTAGATA.

Bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte zu Bologna las Professor ANTON SANTAGATA eine lateinische Abhandlung über die chemische Analyse des genannten, auch in Deutschland einheimischen Gewächses aus der Familie der *Elaeagneae* vor. In den Früchten, welche erbsengrosse, goldgelbe, unangenehm sauerschmeckende Beeren sind, fand SANTAGATA Substanzen, welche sich in Alkohol, andere, welche sich in Aether lösten, und noch andere, welche in diesen beiden unlöslich waren. Der in Alkohol lösliche Theil ist vorzüglich aus einem fetten und einem harzigen Körper gebildet, wozu noch etwas äpfelsaurer Kalk, Farbstoff und zuckerartige Substanz kommt. Die wiederholt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschene fette Materie hat Fettconsistenz, brennt am baumwollenen Faden wie andere Fettarten, auf glühendem Eisen verbrennt sie, einen dichten Rauch von eigenthümlichem Geruche verbreitend; Schwefelsäure löst sie, und die Auflösung färbt sich bleibend gelb, Kali und Natron bilden damit Seifen, aber nicht das Bleioxyd, das sich nicht mit ihr vereinigt, was sie von den bekannten Fettarten unterscheidet, weshalb man sie auch als ein unvollkommnes Wachs betrachten kann. Das Harz gehört zur Klasse derjenigen, welche Einige elektropositive nennen. Die in Aether lösliche Substanz ist schön gelbroth, fast wie frischer Honig riechend, beinahe geschmacklos, salbenartig anzufühlen, bei 40° R. flüssig und brennt an der Luft mit Flamme. Mit Salpetersäure behandelt wird sie bei gewöhnlicher Temperatur consistenter und dunkelgelb; erwärmt, löst sie sich auf, wird gelb, bleibt aber ölig. Neutralisirt man die Säure durch Kali oder Natron, so erlangt sie ihre anfängliche Beschaffenheit, hat aber nur wenig Färbung. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält sie eine schöne schwarze Farbe, welche allmälig in Blau, in Grasgrün, und grünliches Gelb übergeht; durch Neutralisation der Säure wird der anfängliche Zustand auch hier wieder hervorgerufen. Kaustisches Kali und Natron verseifen sich damit in der Wärme, jedoch nicht das

Digitized by Google

Ammoniak. Es hat demnach diese Substanz viel Analogie mit den Pflanzenölen.

Die in Alkohol lösliche fette Substanz zu 12 Gran einem Hunde mittlerer Grösse eingegeben, lähmte nach einigen Stunden ausserordentlich die Kräfte des Thieres, so dass es sich kaum auf kurze Zeit auf die Beine aufrichten konnte; das Ansehen war das eines halb eingeschläferten, die Pupille war erweitert und wenig empfindlich für das Licht, der Puls langsam und klein; leichte Bewegungen zeigten sich an den Gliedern, durch unfreiwillige Zusammenziehungen der Muskeln hervorgebracht. Das Thier zeigte fortwährend Neigung, ausgestreckt zu liegen, oder zusammengekrümmt, mit der Schnauze unter den Schenkeln. (*Dierbach im Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. pag.* 249—250.)

Eigenthümliche Säure des orientalischen Bezoars, von Lipowitz.

Das vom Verf. untersuchte Bezoarstück war aus concentrischen dünnen Schichten gebildet, deren Farbe dunkel-olivengrün und durch die Schichtenfolge auf dem Durchschnitte bandförmig schattirt erschien. Der Stein mochte in seinem vollkommenen Zustande ungefähr 14 Linien gehabt haben, und zeigte eine ursprünglich nierenförmige Gestalt an. Die Oberfläche war fast vollkommen polirt und grün. In seinem Innern hatte der Bezoar nach seiner Länge eine ellipsoidische, mit dem Anfange des Steins parallele Höhlung, in der aber bei des Verf. Fragment, das ungefähr ein Drittel des ganzen Steins sein konnte, die Frucht fehlte.

Durch genauere Prüfung und Vergleichung der Niederschläge und durch die mikroskopische Beobachtung ist L. zu der Ueberzeugung gelangt, dass die oben beschriebene Bezoarsorte, welche weder in Alkohol noch in Aether löslich ist, aus einer eigenthümlichen Säure bestehe, der er den Namen Bezoarsäure beilegt.

Die Steine lösen sich in kalter Kalilauge mit einer grünschmuzzigen Farbe, unter Entwickelung eines eigenthümlichen Ambra ähnlichen Geruchs, vollkommen klar auf, und die Lösung wird beim Stehen braunroth. Auf Zusatz von Salzsäure wird ein Niederschlag von schmutzig gelber Farbe erhalten, der aus kleinen mikroskopischen Krystallen besteht, welche wiederum sternförmige Gruppen bilden. Nimmt man eine verdünnte aber heisse Auflösung der Bezoare in Kali, so erhält man auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure einen Niederschlag, in welchem die Krystalle und Gruppen derselben sich bedeutend grösser darstellen, und bei einer 150maligen Vergrösserung unter dem Mikroskope sich beobachten lassen. Es sind prismatische, an den Enden verlaufend zugespitzte kleine Krystalle und Gruppen. Ist hingegen die Kalilösung concentrirt und heiss,

Digitized by Google

se fallen auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Krystalle, welche den Niederschlag bilden, in anderen Formen nieder. Die Krystalle haben sämmtlich eine eigenthümlich gekrümmte Form angenommen, welche sich ganz regelmässig bei allen zeigt, und einem lateinischen S gleich kommt.

In kalten Auflösungen gestalten sich die Krystalle in eben denselben Formen, je nachdem sie aus concentrirten oder verdünnten Auflösungen gefällt werden; haben dann aber kaum die Hälfte von der Grösse, als die aus heissen Auflösungen gefällten. Man kann übrigens, so oft man will, Bezoare auflösen, und erhält beim Präcipitiren stets dieselbe Form der Krystalle wieder.

Sowohl die Bezoarsteine als auch die aus Auflösungen erhaltenen Niederschläge lösen sich ohne Schwärzung in einer hinreichenden Menge concentrirter Schwefelsäure vollkommen mit dunkel-grünbrauner Farbe auf. Die Auflösung muss aber durch Wärmeunterstützung eingeleitet werden. Auf Zusatz von Wasser wird sich die gelöste Menge des Bezoars als ein Niederschlag absondern, welcher die 2te Krystallform unter dem Mikroskope zeigt, und durchaus dieselbe Eigenschaft, wie ein aus einer Kalilauge gefällter Niederschlag erkennen lässt.

Das eigenthümliche Gestalten des Niederschlages, sei derselbe auch aus den verschiedenartigsten Auflösungen erhalten, und andererseits, dass die beschriebenen Bezoare sich unverändert in Kali, Natron mit Leichtigkeit lösen, in Ammoniak schwierig, dagegen, wie die Harnsäure, in Schwefelsäure löslich sind, und mit Lithion ebenfalls leicht lösliche Verbindungen eingehen, veranlasst den Verf. eben zu Annahme einer eigenthümlichen Bezoarsäure. Sie ist auf Platinblech vollkommen verbrennbar, ohne vorher zu schmelzen.

Sie löst sich in Salpetersäure mit schöner, der zersetzten Harnsäure ähnlicher Farbe, welche Auflösung beim Erhitzen und Verdampfen gelb wird; sie lässt sich mit Kali zusammenschmelzen und liefert dann in Wasser eine klare Auflösung. Die Auflösung der Bezoarsäure in Alkalien wird durch die schwächsten Säuren leicht zersetzt, selbst durch Salmiaklösung gefällt. — In kohlensaurem Natron und Kali ist die Bezoarsäure schwieriger als in einer Auflösung von kohlensaurem Lithion löslich.

Sie scheint keinen oder doch nur geringe Mengen von Stickstoff zu enthalten, denn mit Kali geschmolzen findet auf Annäherung eines mit Essigsäure befeuchteten Glasstückes keine oder doch nur minutiöse Wolkenbildung Statt. (*Simon's* Beiträge zur phys. und pathol. Chem. I. pag.* 463—467.)

Ueber die Bestandtheile der Lymphe, von H. Nasse.

Gegenstand der Analyse war die aus den Halslymphgefässen meh-

---

* Bekanntlich ist J. Fr. Simon auf einer Reise in Wien am 23. October 1851 gestorben.

Digitized by Google

rerer Pferde gesammelte und getrocknete Lymphe. Das Gewicht derselben betrug, nachdem sie gepulvert und im Wasserbade bei 100° R. getrocknet war, 255,5 Gr. Sie hatte das Ansehen von getrocknetem Eiweiss, und verbreitete beim Zerreiben einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch. Mit Aether fünf Mal ausgekocht, gab sie 0,45 Gr. flüssiges, stark und zwar etwas aromatisch riechendes Fett. Der Auszug durch kochenden und kalten Alkohol hatte eine bräunliche Farbe und betrug 7,10 Gr. Mit Spiritus von 86° ward darauf das Pulver so oft digerirt, bis der aufgegossene Spiritus sich nicht im mindesten mehr färbte und nur eine kaum merkliche Spur Rückstand beim Verdampfen hinterliess. Der braune Auszug wog 13,63 Gr. Dann ward der Rückstand mit Wasser so lange gekocht, digerirt und kalt ausgewaschen, bis dasselbe, welches anfangs gelblich, dann farblos aussah, etwas trübe durchlief. Eingedampft glich der 31,77 Gr. betragende Auszug dem Leim; er hatte weniger Geruch als der aus hydropischen Flüssigkeiten dargestellte.

Der nicht lösliche Theil der Lymphe ward nun calcinirt, zuerst in einem porcellanenen Tiegel, dann mehrere Stunden bei beständigem Umrühren in einer offenen Platinschale, bis der Rückstand eine feine weisse, schwach gelbliche Asche bildete, welche 1,90 Gr. in kochendem Wasser lösliche Salze enthielt.

Jeder der drei Auszüge (durch Alkohol, Spiritus und Wasser) ward für sich verbrannt. Die im Wasser löslichen Salze wurden darauf ausgezogen, und nach dem Eintrocknen in krystallinischem Zustande gewogen. Die schwarze Asche jedes Extractes glühte N. darauf in einer Platinschale, bis alle Kohle verschwunden war. So liess sich berechnen, wie viel organische Substanz in jedem Auszuge enthalten gewesen war. Die Verhältnisse waren:

	Alkoholextract	Spiritusextr.	Wasserextr.
im Wasser lösliche Salze	3,21	9,10	15,20
nicht löslicher Rückstand	0,03	0,05	0,25
organische Substanz	3,89	4,98	16,60
	7,10 Gr.	13,63 Gr.	32,05 Gr.

Ehe der Alkoholauszug verbrannt worden, hatte man versucht, aus ihm Harnstoff zu gewinnen, indem die Salze durch mehrmaliges Aufgiessen von absolutem Alkohol und sorgfältiges Eindampfen der Lösung entfernt wurden, bis dass die Masse sich rasch, ohne Rückstand in Alkohol löste. Darauf setzte man nach dem Eindampfen W. zu. Die so erhaltene trübe Lösung lief ganz klar durch das Filtrum, Nach dem Eindampfen bis zu einem geringen Rückstand und nach dem Erkalten goss man etwas Salpetersäure zu. Nur aus Fetttröpfchen, ohne alle krystallinische Beimischung, bestand der sich in der Kälte und beim Eintrocknen bildende Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope untersucht ward. Kein Harnstoff, sondern nur ölsaures Alkali war demnach in der wässerigen Auflösung des von dem Kochsalze und Fett befreiten Alkoholauszugs enthalten.

Digitized by Google

Um sich genauer von der Natur der in der Lymphe enthaltenen Salze und der Art und Weise ihres Vorkommens zu vergewissern, analysirte man die drei Portionen Salze und fand Folgendes:

	Salze aus dem Alkohol- u. Spiritusextr.	Salze aus dem Wasserextr.	Salze aus dem unlösl. Rückstande.
Chlornatrium	8,781	12,170	0,115
Kohlensaures Natron	2,939	1,600	1,261
Phosphorsaures Natron	0,230	0,330	0,053
Schwefelsaures Kali	—	0,820	0,370
	11,950 Gr.	14,920 Gr.	1,900 Gr.

Das phosphorsaure und kohlensaure Natron können natürlich nicht als solche durch den Alkohol und Spiritus ausgezogen sein, indem *sie nicht* darin löslich sind. Ersteres ist wahrscheinlich durch Verbrennen des mit dem Fette und den übrigen organischen Bestandtheilen verbundenen Phosphors entstanden. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen phosphorsauren Salzes ist so unbeträchtlich, dass sie dieser Annahme nicht entgegensteht. Das kohlensaure Alkali des Alkohol- und Spiritusextractes war entweder milchsaures oder an eine Fettsäure, namentlich an Oelsäure, gebundenes. Milchsäure soll sich den neuesten Untersuchungen zufolge gar nicht im Blute finden, wird daher auch nicht in der Lymphe vorkommen. Da der Zusatz von Salpetersäure in der nach dem Filtriren ganz klaren wässrigen Lösung des Alkoholextractes eine starke Trübung bewirkte, welche durch *Freiwerden* von Fettpartikelchen entstand, so ist die Anwesenheit einer Natronseife in der Lymphe hinreichend erwiesen.

Dass durch das Wasser nach der längern Behandlung mit Alkohol und Spiritus doch noch so viel Kochsalz aus der trockenen Lymphe ausgezogen wurde, darf uns nicht wundern, da dieses in jenen Flüssigkeiten ziemlich schwer lösliche Salz aus den nicht erweichten Partikelchen des feinen Pulvers schwer auszuziehen war*. Es ist daher

* Auch bei lange fortgesetztem Kochen mit Wasser behält immer noch das Eiweiss eine Portion Salz eingeschlossen, die grösser ist, als die von eben so behandeltem Faserstoff zurückerhaltene. Da die Angaben der Chemiker nicht übereinstimmen in Betreff der Menge der Salze, die sich in der Asche des Eiweisses und des Faserstoffes vorfinden, so hat N. eine Analyse dieser Substanzen angestellt, aus denen er, so viel als möglich, die Salze vorher entfernt hatte. Das eingetrocknete Blutwasser verschiedener Thierarten, aus dem das Fett mit Aether ausgezogen war, wurde pulverisirt und dann mehrere Tage lang mit destillirtem Wasser gekocht und digerirt. Der rein ausgewaschene Faserstoff, welcher ebenfalls von verschiedenen Arten von Hausthieren herstammte, hatte Monate lang in Weingeist gelegen, ehe er getrocknet, gepulvert und ausgekocht wurde. Von jeder Substanz calcinirte man 250 Gr. Diess geschah bei dem Faserstoffe viel leichter als bei dem Eiweiss. Aus der Asche von diesem erhielt N. 1,175 Gr., aus der von jenem 0,240 Gr. lösliche Salze, oder 0,470% und 0,096%. Und diese bestanden aus:

Digitized by Google

wohl möglich, dass auch die Menge der drei Auszüge, durch Aether, Alkohol und Spiritus, bei der Untersuchung frischer Lymphe etwas grösser ausfallen würde.

Der nicht lösliche Rückstand organischer Substanz hat, wie diess frühere Analysen der Lymphe zeigten, aus Eiweiss mit etwas Faserstoff bestanden. Letzterer konnte natürlich nach dem Eintrocknen nicht mehr von ersterem getrennt werden. — Die in diesem Rückstande gefundenen Salze boten ganz andere Verhältnisse wie die der Extracte dar. Es ist auffallend, dass unter ihnen das kohlensaure Alkali vorwaltet, obgleich von anderer Seite her versichert wird, dass die Asche des reinen Albumins weder kohlensaures noch freies Alkali liefere. Diess kohlensaure oder freie Alkali muss mit dem Eiweiss in einer innigeren Verbindung gestanden haben als die übrigen Salze, denn es ist nicht einzusehen, warum das Kochsalz fast gänzlich durch Spiritus und Wasser ausgezogen wurde, und gerade kohlensaures Alkali in so grosser Menge zurückblieb. Es ist zwar wahr, dass bei dem Verbrennen und der Calcination des Eiweisses mit Kochsalz ein Theil des Chlors frei wird, allein dieser Verlust des Chlors ist doch nicht so beträchtlich, dass daraus die Menge des kohlensauren Natrons erklärt werden könnte. Das schwefelsaure Alkali der Lymphe kann nicht blos aus der Verbrennung des mit dem Protein zum Eiweiss verbundenen Schwefels sich gebildet haben, erstlich weil seine Menge im Verhältniss zu der des Eiweisses zu gross ist, zweitens weil das Wasserextract noch mehr als einmal so viel schwefelsaures Salz lieferte als das ausgekochte Eiweiss.

Die in Wasser unlösliche Asche aus den Extracten und dem Eiweiss bildete eine zu geringe Menge, um nach der genauen Methode von Frrsenius analysirt zu werden. Das Eisen befand sich in so äusserst geringer Menge in der Asche, dass es von dem phosphorsauren Kalke, dessen Gewicht auch noch nicht einmal $^1/_{10}$ Gr. betrug, nicht getrennt werden konnte. Dasselbe gilt von der Spur phosphorsaurer Magnesia, die an dem phosphorsauren Kalke haftete. So begnügte sich N. denn damit, nach Ausscheidung der Kieselerde durch Wiederauflösen der schon einmal in Salzsäure aufgelösten Asche den phosphorsauren Kalk nebst den Spuren von Eisen und Magnesia vermittelst Ammoniak niederzuschlagen, ohne eine nachherige Trennung der präcipitirten Bestandtheile mit Essigsäure vorzunehmen. Der kohlensaure Kalk wurde darauf als oxalsaurer, die kohlensaure Magnesia als phosphorsaure nach der gewöhnlichen Weise gewonnen.

Als Gesammtresultat der Analyse ergiebt sich nun Folgendes:

Aetherauszug	0,088
Alkoholauszug	0,755
Spiritusauszug	0,877

	Eiweiss.	Faserstoff.
Kochsalz	0,211	0,052
schwefelsauren und phosphorsauren Salzen	0,259	0,044
	0,470	0,096

Digitized by Google

Wasserauszug	3,248	
Eiweiss mit Faserstoff	39,111	
ölsaures Natron	0,575	5,611
kohlensaures Natron	0,560	
phosphorsaures Natron	0,120	
schwefelsaures Kali	0,233	
Chlornatrium	4,123	
kohlensaurer Kalk	0,104	0,310
phosphorsaurer Kalk mit etwas Eisen	0,095	
kohlensaure Magnesia	0,044	
Kieselerde	0,067	
Wasser	950,000	
	1000,000	

Von einem gesunden Pferde gewann N. eine grosse Menge Blutwasser, aus dem er durch vollständige Calcination in zwei Portionen, indem er das durch Kochen erhaltene Wasserextract von dem gewonnenen Eiweiss trennte, die Salze darstellte. Die Verhältnisse der einzelnen Salze zu einander waren in diesen beiden Portionen fast ganz dieselben, wie bei der Lymphe, nur mit dem Unterschiede, dass das Eiweiss, weil es unvollständiger ausgekocht war, verhältnissmässig mehr Kochsalz lieferte. Das kohlensaure Natron war auch hier, wie im Eiweiss der Lymphe, das reichlichste Salz, während es im Wasserextract von dem Kochsalze um das Sechsfache in der Menge übertroffen wurde. Als N. die entsprechenden Salze aus den beiden Portionen des Blutwassers addirt und ihre Verhältnisse zu einander auf 5,611 (welches die Zahl der Salzmenge in der Lymphe war) zurückgeführt hatte, zeigte sich eine auffallende Uebereinstimmung in der Zusammensetzung beider Salzmischungen, vorausgesetzt, dass das ölsaure Alkali in der Lymphe ebenfalls als kohlensaures berechnet wurde. Aus dem Blutwasser war dieses Salz vor dem Verbrennen nicht durch Alkohol ausgezogen. Die Zahlen sind nämlich folgende:

	Blutwasser.	Lymphe.
Chlor-Alkali	4,055	4,123
kohlensaures Alkali	1,150	1,135
schwefelsaures Alkali	0,311	0,233
phosphorsaures Alkali	0,115	0,120
	5,611	5,611

Die Lymphe ist also ein verdünntes Blutwasser, und die Salze des Bluts, welche mit der farblosen Blutflüssigkeit aus den Haargefässen heraustreten, kehren entweder in denselben Verhältnissen zu einander, wie sie ausgetreten sind, auch in die Haargefässe zurück, so dass also in den zurückbleibenden das frühere Verhältniss nicht zerstört wird, oder sie dringen, was wahrscheinlicher ist, nur in die Lymphgefässe ein.

Digitized by Google

fand, dass dieses Destillat eine leichter flüchtige, indifferente und eine schwer flüchtige, saure Substanz enthalte. Letztere ist die Pyroguajacsäure. Um sie darzustellen, wird das rohe Oel mit Wasser gewaschen und im Sandbade über der Spirituslampe umdestillirt, wobei zuerst nun Wasser und indifferentes Oel übergeht; ist man so auf einen Punkt gekommen, wo nichts mehr überdestillirt, so wechselt man die Vorlage, erhöht die Hitze und lässt nun die Pyroguajacsäure destilliren; man sammelt jedoch nur das mittlere Drittheil. Auch dieses ist noch gelblich und wird erst durch Rectification in einem Strome von Kohlensäure farblos.

Die Pyroguajacsäure ist eine farblose, bei 210° siedende, wie das rohe Destillat riechende und schmeckende Flüssigkeit von 1,119 spec. Gew. bei 22°. An der Luft oxydirt sie sich beim Erhitzen, nur in mit sauerstofffreier Luft erfüllten Gefässen destillirt sie daher ohne Steigerung des Siedepunktes und ohne Rückstand. Sie ist entzündlich, brennt mit weisser russender Flamme, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nur wenig in Wasser, unmerklich in Ammoniakflüssigkeit und kohlensauren Alkalien, aber sehr leicht in Kalilauge. Letztere Lösung trübt sich an der Luft und wird von der Oberfläche herein schwarz. Auch für sich an der Luft wird die Säure allmälig roth und endlich undurchsichtig. Ihre alkoholische Lösung reducirt Gold- und Silbersalze zu Metall, Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze zu Oxydulsalzen. Salpetersäure greift die Säure sehr heftig an und färbt sie roth, dabei entweicht viel Flüchtiges, im Rückstande ist Oxalsäure.

Chlor färbt die Pyroguajacsäure bräunlich, zuletzt schwarz; allmälig verschwindet die Farbe wieder unter Entwicklung von Salzsäure und Erhitzung und man erhält einen festen, krystallinischen, schmelzbaren und in Nadeln sublimirbaren Körper. Aehnlich wirken Jod und Brom. Basisch essigsaures Blei fällt die alkoholische Lösung der Pyroguajacsäure; der Niederschlag ist in concentrirtem Weingeist löslich, in Wasser unlöslich, bei 100° wie ein Harz schmelzbar. Man kann aus diesem Niederschlage die Säure isoliren, wenn man ihn mit Schwefelsäure in der Kälte vermischt und das Gemenge mit Aether schüttelt. Die getrennte ätherische Lösung wird dann mit Wasser von Schwefelsäure befreit und dann in einem Strome von Kohlensäuregas destillirt, wobei man wieder zuerst Wasser und Aether, später die Säure erhält, von der nur das zweite Drittheil als rein betrachtet wird. — Von folgenden Analysen (wobei man die Verbrennung mit Kupferoxyd begann und mit Sauerstoff endigte) sind die beiden letzten mit der aus dem Bleisalze abgeschiedenen Säure angestellt:

C	68,92	68,63	68,35	68,84	15 =	1125,0	68,70
H	6,79	6,89	6,72	6,84	9 =	112,5	6,87
O	24,29	24,48	24,93	24,32	4 =	400,0	24,43
	100,00	100,00	100,00	100,00		1637,5	100,00

Ein Versuch zu Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes gab 4,9; die Formel giebt $\frac{18,29}{4} = 4,572$.

Digitized by Google

verändert, geröthetes wird blau (welche Farbe auch nach dem Trocknen nicht verschwindet), Curcumapapier wird rothbräunlich und Rhabarberpapier rothbraun.

Bringt man gleiche Theile Borax und Boraxsäure in Auflösung, so wird Lakmuspapier roth, besonders beim Trocknen; geröthetes Lakmuspapier wird blau und nach dem Trocknen wieder roth, einmal gelbes Curcumapapier orangegelb wie bei der Säure, und Rhabarberpapier bleibt unverändert.

Sobald man die Menge der Boraxsäure verdoppelt, also 2 Th. Säure auf 1 Theil Borax nimmt, werden die Reactionen einfacher. — Es ist dieses die Grenze, bis zu welcher die Einwirkung auf das geröthete Papier immer schwächer wird und über dieselbe hinaus gänzlich aufhört.

Zur Erklärung dieser Phänomene erscheint dem Verf. nun folgende Theorie am geeignetsten:

Die Bläuung des gerötheten Lackmuspapiers entsteht bekanntlich durch Neutralisation der zum Röthen verwendeten Säure. — Ist die Base flüchtig, so tritt die rothe Farbe nach dem Trocknen wieder hervor; ist die Base beständig, so bleibt die blaue Färbung auch nach dem Erwärmen; — wirkt aber ein Salz, dessen Säure eine sehr geringe Verwandtschaft zu den Basen besitzt und auch im freien Zustande eine sehr schwach saure Reaction zeigt, auf geröthetes Lakmuspapier ein, so wird das Salz durch die Säure des Papiers momentan zersetzt, und die blaue Lakmusfarbe hervorgerufen, die aber beim Abtrocknen und Erwärmen durch die, in diesem Falle sich nicht verflüchtigende Boraxsäure wieder in die rothe übergeht.

Wären die dem Natron zukommenden Reactionen in der Auflösung nicht aufgehoben, so würde auch Curcuma- und Rhabarberpapier gebräunt sein, wie dieses bei dem gewöhnlichen Borax stets der Fall ist, obschon er seiner Zusammensetzung nach als saures Salz betrachtet wird.

Ist der Borsäuregehalt aber so gross, dass 2 Theile Säure auf einen Theil Borax kommen, so kann die Säure des Papiers das Alkali des Salzes nicht rascher neutralisiren, als die Borsäure auf das blaue Pflanzenpigment wiederum einwirkt; — mithin bleibt dann die Farbe unverändert. (*Arch. der Pharm. XXXVI. p.* 17—20.)

Sobrero, über die Pyroguajacsäure.

Wird käufliches Guajacharz in einer Retorte erwärmt, so schmilzt es und fängt dann bei 300° an sich zu zersetzen. Die Zersetzung geschieht anfangs ganz ruhig, zuletzt aber bläht sich die Harzmasse stark auf und giebt nur bei gesteigerter Hitze noch ein Destillat. Das Destillat ist gelblich, ölig, schwerer als Wasser, von eigenthümlichem starkem Geruche und pfefferartigem Geschmacke, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig löslich. Schon Unverdorben

Digitized by Google

ten Theobromins, theils die verschiedenartigsten Arzneimittel (Kermes, Calomel, Jodkalium u. s. w.) in der wohlschmeckenden und leicht zu nehmenden Form der Chocolatenplätzchen darbieten. Desruelles, Legroux, Delasiaune u. s. w. rühmen diese Chocolaten sehr. (*Revue médicale par Cayol.* 1843. *Oct.* p. 226—233.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Pharmaceutisches Institut zu Dresden.

Zu Ostern dieses Jahres beginnt in unserm Institut wieder ein neuer Cursus. Die Herren Pharmaceuten, welche daran Theil nehmen wollen, werden ersucht, sich bei den Unterzeichneten baldigst zu melden.

Zugleich bemerken wir, um Missverständnisse zu vermeiden, dass sowohl zu Ostern, als auch zu Michaelis neue Mitglieder in das Institut eintreten können.

Dr. **Fr. Holl.** Dr. **O. R. Abendroth.**

Bei **Leopold Voss** in **Leipzig** erschien:

Grundriss
der
mechanischen Naturlehre.
Als Leitfaden für physikalische Vorträge an Handels- und Gewerbschulen
entworfen von
Dr. Christ. Albert Weinlig.
Mit 96 Holzschnitten. gr. 8. 1843. 24 Ngr.

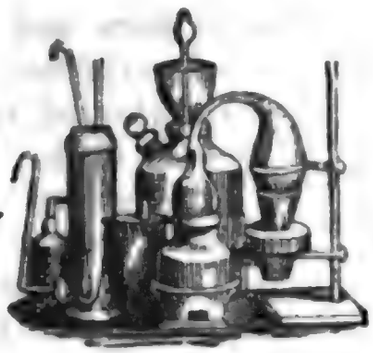
Im Verlag von **Leopold Voss** in **Leipzig** erschien:

Lehrbuch der Physiologie
für Vorlesungen und zum Selbstunterricht und mit vorzüglicher Rücksicht auf das Bedürfniss der Aerzte.
Von
Rudolph Wagner.
Erste Abtheilung. Spezielle Geschichte der Lebensprozesse.
2te verb. Aufl. gr. 8. 1843. 3 Rthlr. 18 Ngr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



17. Jan. 1844. № 3.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die blaue Färbung der Guajactinctur durch verschiedene Substanzen, von H. Schacht und W. Mueller. — Formeln für Räuchermittel, Riechwässer, Pomaden und Haaröle, von Gisekk. — Ueber Wiederbenutzung und Aufbewahrung der Blutegel, von Koehnke. — Ueber *Extracta pneumatica s. frigide evaporata*, von O. Schneider.

KL. MITTH. Abscheidung des Arsens aus dem Phosphor. — Bereitung doppeltkohlens. Natron und reiner Essigsäure. — Darstellung des Uranoxyds für technische Zwecke nach Koehnke. — Atomgewicht des Eisens und Zusammensetzung des Eisenoxyds. — *Flores Liquiritiae.* — Einwirkung der Essigsäure und Aepfelsäure auf Argentan. — Jodgehalt des *Nasturtium aquaticum.*

Ueber die blaue Färbung der Guajactinctur durch verschiedene Substsanzen, von H. Schacht und W. Mueller.

Zwei, von einander ganz unabhängige, Abhandlungen über diesen Gegenstand sind ganz durch dieselbe Beobachtung, nämlich einer Blaufärbung durch Vermischung der Guajactinctur mit *Vinum Sem. Colchici*, hervorgerufen worden.

Schacht stellte folgende Versuche an:

1) Frisch bereitetes, durchaus von Salzsäure freies Chlorwasser zu der mit Alkohol verdünnten Tinctur gesetzt, bewirkte augenblicklich eine schöne indigblaue Färbung, die sehr bald ins Grüne überging und nach einigen Minuten völlig verschwunden war. Die Flüssigkeit reagirte stark sauer, roch nicht mehr nach Chlor, bleichte Lakmuspapier nicht mehr und zeigte beim Annähern von Aetzammoniak keine Spur von Salmiaknebeln. Auf neuen Zusatz vom Chlorwasser färbte sich die Flüssigkeit wieder eben so blau, entfärbte sich aber gleich schnell, wobei durch den Wasserzusatz sich braungrüne Harzflocken abschieden.

2) Chlorkalklösung bewirkte in der mit Alkohol verdünnten Tinctur ebenfalls augenblicklich eine schön dunkelblaue Färbung, die aber schnell in Grün überging. Nach einer halben Stunde zeigte die entfärbte Flüssigkeit nur noch starke Flocken eines braungrünen

Digitized by Google

3) Salpetersäure veränderte die Farbe der Tinctur nicht, durch salpetrige Salpetersäure trat aber augenblicklich eine blaue, schnell wieder verschwindende Färbung ein.

4) Stickoxyd, aus Salpetersäure und Kupfer entwickelt, und bei Luftzutritt in die mit Alkohol verdünnte Tinctur geleitet, färbte dieselbe schön blau; die Farbe verschwand indess auch hier nach einigen Minuten wieder. In einer bald nach dem Hineinleiten verstopften Flasche, wo sich die Flüssigkeit schon wieder entfärbt hatte, trat beim Oeffnen des Stöpsels an der Oberfläche wieder blaue Färbung ein, die sich beim Schütteln und Oeffnen des Glases bald der ganzen Flüssigkeit mittheilte, aber ebenfalls nach einiger Zeit wieder verschwand. Nunmehr bewirkte Luftzutritt keine Veränderung, einige Tropfen der *Tinctura guajaci* zeigten aber augenblicklich die blaue Färbung, mithin musste alles Stickoxyd in salpetrige Säure übergegangen sein.

5) Einige Tropfen der *Tinct. resinae guajaci* zu sauer reagirendem *Spiritus nitrico-aethereus* gesetzt, bewirkten augenblicklich eine schön dunkelblaue Färbung, nach 5 Minuten war die Flüssigkeit entfärbt, nach 6 Stunden zeigte sich eine dunklere braune Zone an der Oberfläche der Flüssigkeit. Nach 18 Stunden war die ganze Flüssigkeit braun gefärbt, und es hatte sich an den Wänden des Glases ein rothbrauner Harzring abgesetzt, der in Alkohol schwer löslich war.

6) Durch gebrannte Magnesia vollkommen entsäuerter *Spiritus nitrico aethereus* blieb auf Zusatz einiger Tropfen der Tinctur anfangs wasserklar, erhielt nach einigen Minuten einen bläulichen Schimmer, färbte sich von Minute zu Minute dunkler und war nach einer Minute schön indigblau, nach zwei Stunden noch eben so, nach 18 Stunden aber hellbraun gefärbt. In einer ganz angefüllten, luftdicht verschlossenen Flasche, in welche zugleich ein Streifen Lakmuspapier geschoben, zeigte sich dieselbe Erscheinung, nach 24 Stunden war die blaue Farbe verschwunden und das Lakmuspapier schwach geröthet. Selbst auf Zusatz von gebrannter Magnesia und öfterm Umschütteln in einem verstopften Glase ward der *Spir. nitr. aether.* durch die Tinctur nicht so rasch, doch eben so stark gefärbt und behielt diese Farbe fast 24 Stunden. Setzt man aber zu dem entsäuerten *Spir. nitr. aether.* einige Tropfen Salpetersäure oder Schwefelsäure, so zeigt sich die blaue Färbung augenblicklich, verschwindet aber eben so schnell wieder. Sollte hier vielleicht durch die Einwirkung der stärkeren freien Säure das salpetrigsaure Aethyloxyd schneller zersetzt und die salpetrige Säure, die hier allein färbend wirken kann, frei gemacht werden, welche Zersetzung bei dem neutralen *Spir. nitr. aether.* erst allmälig erfolgt? oder sollte man nicht vielmehr anzunehmen berechtigt sein, dass in dem sauer reagirenden *Spir. nitr. aeth.* immer freie salpetrige Säure enthalten sei? Zum Beweise, dass der sauer gewordene *Spir. nitr.* freie salpetrige Säure enthalte, mag das Verhalten des salpetrigsauren Kalis (durch Schmelzen von Salpeter im Platinlöffel erhalten) dienen, dessen wäs-

Digitized by Google

einer Lösung die *Tinct. res. guajaci* nicht färbte, sondern nur nach einiger Zeit einen grünlichen Schimmer bewirkte, während ein anderer Theil der salpetrigsauren Kalilösung, mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure erhitzt, auf Zusatz der Tinctur augenblicklich stark blau gefärbt ward.

7) Vollkommen chlorürfreie Eisenchlorid-Lösung, mit Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen der Tinctur versetzt, bewirkte augenblicklich eine indigblaue Färbung. Nach einigen Minuten schied sich ein grünliches Harz ab, und die nunmehr braun gefärbte filtrirte Flüssigkeit gab mit Kaliumeisencyanid einen starken blauen Niederschlag von Eisencyanürcyanid.

8) Salpetersaures, vollkommen oxydulfreies, Quecksilberoxyd zu der mit destillirtem Wasser verdünnten Tinctur gesetzt, bewirkte augenblicklich eine hellbraune Färbung, wobei sich ein voluminöser, käsiger, bläulichweisser Niederschlag abschied. Die abfiltrirte klare Flüssigkeit gab mit Aetzammoniak einen grauschwarzen und mit Chlornatrium einen weissen, in kalter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, wodurch sich die Bildung des Quecksilberoxyduls und die Oxydation des Harzes auf Kosten des Quecksilberoxyds hinreichend erweist.

Aus dem Angeführten erhellt nun die grosse Neigung des Guajacharzes, sich höher zu oxydiren, wo dann die blaue Färbung als einer Zwischenstufe der Oxydation angehörig zu betrachten ist, die bei Gegenwart leicht oxydirender oder reducirbarer Stoffe schnell, aber bei weniger leicht oxydir- oder reducirbarer, oder gar beim Abschlusse der atmosphärischen Luft, langsamer in ein dunkleres braunes Harz übergeht.

9) Taddei führt schon an, dass Pflanzenleim das Guajacharz blau färbe. Der Verf. hat darüber folgende Versuche gemacht:

a) Der filtrirte kalt bereitete Auszug von 20 Gr. vorjährigen Hafers, im Mörser gequetscht und 12 Stunden mit 3 Drachmen destillirten Wassers macerirt, ward zur Hälfte genommen, durch Zusatz einiger Tropfen der *Tinct. res. guajaci* augenblicklich hellblau gefärbt. Nach 16 Stunden zeigte sich nur noch ein bläulicher Schimmer und nach drei Tagen hatte sich aus der trüben Flüssigkeit ein schmutzig weisses Harz abgeschieden. Neuer Zusatz der Tinctur bewirkte die Färbung wie vorhin. — Die andere Hälfte dieses Haferauszuges, zum Kochen erhitzt und wieder erkaltet, ward noch dunkler blau gefärbt, war nach 16 Stunden heller blau und nach 3 Tagen hatte sich aus der entfärbten Flüssigkeit ein grünlich weisses Harz abgeschieden. Neuer Zusatz der Tinctur bewirkte auch hier wieder blaue Färbung.

b) Die Hälfte eines eben so bereiteten Gerstenauszuges zeigte ganz dieselben Erscheinungen; doch war die Farbe etwas heller.

c) Ein auf gleiche Weise bereiteter Roggenauszug brachte augenblicklich eine dem Haferauszuge gleiche Färbung hervor, entfärbte sich eben so und hatte nach drei Tagen ein meergrünes Harz abgeschieden. Der gekochte Auszug ward dunkler gefärbt, und hatte

Digitized by Google

nach 3 Tagen ein gelbgrünes Harz abgesondert. Durch Zusatz der Tinctur wurden beide Auszüge aufs Neue blau gefärbt.

d) Der vorjährige Same der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale L.*) eben so ausgezogen, gab eine sich so dunkel wie der Haferauszug färbende Flüssigkeit, nach 16 Stunden war dieselbe unverändert, nach 3 Tagen aber farblos und klar mit abgeschiedenem graugrünlichem Harze. Der aufgekochte Auszug war von den bisher genannten Pflanzenauszügen am dunkelsten blau gefärbt, aber schon nach 16 St. schmutzig hellbraun mit ausgeschiedenem bräunlich gefärbtem Harz. Durch Zusatz neuer Tinctur wurden beide Flüssigkeiten wieder gebläuet.

e) Der gleichbereitete Auszug des Samens der Bauerrose (*Paeonia officinlis L.*) gab, mit der Guajactinctur versetzt, eine von ausgeschiedenem Harze milchig gefärbte Flüssigkeit, die nach einigen Stunden einen kaum bemerkbaren bläulichen Schimmer annahm, der nach 16 Stunden wieder verschwunden war. Das ausgeschiedene Harz war gelblich gefärbt. Neuer Zusatz der Tinctur bewirkte keine Farbenveränderung.

f) Der wie oben bereitete Auszug des Stechapfelsamens (*Datura stramonium L.*) gab auf Zusatz der Tinctur eine milchweisse Flüssigkeit, die nach einigen Stunden schmutzig-grün gefärbt war, wobei sich ein gelbliches Harz abgeschieden hatte.

g) Der mit kaltem W. bereitete klare Auszug der Eibischwurzel (*Althaea officinalis L.*) ward anfangs milchig, färbte sich jedoch schnell bläulich und war nach 15 Minuten schön himmelblau, nach 24 Stunden etwas heller und nach 48 Stunden vollkommen entfärbt. Derselbe Auszug zum Kochen erhitzt und wieder erkaltet, ward etwas heller blau gefärbt, hatte nach 24 Stunden an Farbe verloren und war nach 48 Stunden ebenfalls entfärbt. Durch neuen Zusatz der Tinctur erschien bei beiden die blaue Farbe wieder. Beide Auszüge, in verschlossenen, ganz angefüllten Gefässen eben so behandelt, zeigten dieselben Erscheinungen.

h) Der ausgepresste und filtrirte, aber nicht ganz klare Saft der Zwiebel (*Allium Cepa L.*) verhielt sich wie der Gerstenauszug; zum Kochen erhitzt und wieder erkaltet, bewirkte er aber keine blaue Färbung mehr.

i) In destillirtem Wasser frisch gelöstes arabisches Gummi bewirkte nach einigen Minuten eine dem Gerstenauszuge gleiche blaue Färbung, die nach 16 Stunden an Farbe zugenommen hatte und nach 3 Tagen noch dem Bergblau ähnlich war, das abgeschiedene Harz war blaugrün gefärbt. Die zum Kochen erhitzte Auflösung blieb selbst nach längerem Stehen milchweiss und zeigte keine Spur einer blauen Färbung. In Wasser gelöstes und durch Alkohol wieder abgeschiedenes arabisches Gummi, gab im coagulirten Zustande mit der Tinctur keine Reaction, ebensowenig wie der abfiltrirte Alkohol. Das in Wasser gelöste Coagulum bewirkte aber dieselbe blaue Färbung, wie das Gummi.

k) Traganth in kaltem Wasser gelöst, gab auf Zusatz der

Digitized by Google

Tinctur eine milchige Flüssigkeit, die nach 6 Stunden einen grünlichen Schimmer zeigte.

l) Salep, sowohl mit kaltem, als mit kochendem Wasser anhaltend geschüttelt, bewirkte keine Färbung. Eben so der kalt bereitete Schleim der *Sem. cydoniorum* und der sowohl kalt durch Schütteln bereitete, als durch Kochen gewonnene Schleim des *Sem. lini.*

m) Im Porzellanmörser anhaltend mit kaltem Wasser zerriebenes *Amylum Marantae*, von dem Ungelösten abfiltrirt, gab auf Zusatz der *Tinct. guajaci* anfangs eine milchweise, nach ½ Stunde bläulich werdende und immermehr an Farbe zunehmende Flüssigkeit, die nach 2 Stunden dem Haferauszuge glich, ja nach 12 Stunden noch dunkler gefärbt war. Nach 3 Tagen erschien dieselbe grünlich weiss mit einem Bodensatz von graugrünem Harze. In Wasser durch Kochen gelöstes *Amylum Marantae* bewirkte weder gleich, noch späterhin eine Färbung.

n) Kuhmilch färbte sich auf Zusatz der Guajactinctur augenblicklich so blau, wie der Gerstenauszug, war nach einer halben Stunde aber wieder weiss. Auf neuen Zusatz zeigte sich die blaue Färbung immer wieder, um eben so schnell wieder zu verschwinden. Die gekochte Milch bewirkte keine blaue Färbung.

o) Der ohne Säurezusatz abgeschiedene Käsestoff der Milch, mit etwas kohlensaurem Natron in Wasser gelöst, brachte keine Farbenveränderung hervor, eben so die ohne Säurezusatz abgeschiedenen Molken.

p) Eiweiss der Hühnereier, mit etwas Wasser geschüttelt, sowie Hausenblasen in Wasser gelöst, bewirkten keine Farbenveränderung, ebensowenig Rohrzucker und Milchzucker.

q) Die gequetschten Samen von *Avena*, *Hordeum*, *Secale* u. *Colchicum* mit absolutem Alkohol in der Kälte ausgezogen, gaben die Guajactinctur nicht färbende Flüssigkeiten. Genannte Samen mit wässerigem Weingeist (absolutem Alkohol und Wasser zu gleichen Theilen) kalt extrahirt, gaben indessen den wässerigen Auszügen gleich stark blaufärbende Flüssigkeiten.

r) Die Querschnitte der Kartoffeln, Zwiebeln und vieler anderen Wurzeln, noch mehr aber die Wurzel von *Hydrocharis Morsus ranae L.* mit der Guajactinctur bestrichen, färbten sich augenblicklich schön indigblau, welche Farbe sich mehrere Tage hielt, aber allmälig ins Grüne überging. — Da nun in letzterer Wurzel der die blaue Färbung bewirkende Stoff in grosser Menge vorhanden sein musste, so quetschte man die saftige Wurzel in einem Porzellanmörser, presste den von Amylum getrübten Saft durch ein Tuch und filtrirte ihn. Die nicht vollkommen klare Flüssigkeit färbte die Tinctur schön indigblau, der aufgekochte Saft färbte sie indess nicht mehr. Der mit Alkohol versetzte ausgepresste Saft schied Pflanzeneiweiss in weissen Flocken ab und färbte, filtrirt zwar nicht augenblicklich, doch von Minute zu Minute zunehmend, die Tinctur herrlich dunkelblau, welche Färbung nach einer Stunde wieder verschwun-

Digitized by Google

den war. Aufgekocht bewirkte dieser mit Alkohol behandelte Saft keine Färbung mehr.

Der von Pflanzeneiweiss, wie angegeben, befreite Saft der *Radix Hydrocharidis* in einer Porzellanschale bei 50—60° C. verdampft, hinterliess eine gelbliche, klebrige Masse, die sich in absolutem Alkohol nicht löste, wohl aber in Wasser. Die wässerige Lösung mit einigen Tropfen der Guajactinctur versetzt, färbte sich allmälig hellblau und setzte nach einigem Stehen ein blaugefärbtes Harz ab. Der absolute Alkohol, mit der Tinctur versetzt, bewirkte keine Färbung. Derselbe durch Alkohol gereinigte Auszug freiwillig an der Luft verdampft, hinterliess dieselbe klebrige, gelbgefärbte Masse, die, in wässerigem Weingeist gelöst, durch Guajactinctur schnell und intensiv blau gefärbt ward. Durch die Erhitzung, selbst bei nur 60° C., musste mithin der färbende Stoff theilweise verändert sein, da der freiwillig verdunstete Auszug viel intensiver färbte.

Auffallend ist noch das Verhalten des *Vinum seminis colchici*, welches, wie der wässerige Auszug, die Tinctur stark blau färbt, aber aufgekocht keine Färbung mehr bewirkt. Es muss hier also der Pflanzenleim durch einen Bestandtheil des Weins beim Kochen verändert werden, und dieses kann zunächst der geringe Alkoholgehalt derselben sein, da, wie bei *Hydrocharis* angeführt, der mit Alkohol behandelte Saft nach dem Kochen keine Färbung bewirkte, ebenso die weingeistigen Auszüge von *Avena* und *Hordeum*. Deshalb erhitzte man 2 Drachmen eines wie oben angegebenen kalt bereiteten wässerigen Auszuges des *Sem. colchici* mit einem Tropfen Alkohol bis zum Kochen. Nach dem Erkalten wird die Tinctur wirklich nicht mehr gebläuet. Ganz dasselbe zeigten die wässerigen Auszüge von *Hordeum*, *Avena*, *Secale* und *Althaea* mit 1 Tropfen Alkohol erhitzt. Demnach wird der Pflanzenleim beim Kochen selbst durch die allergeringste Menge von Weingeist modificirt.

Eine gleiche Veränderung scheint dieser Stoff beim Kochen durch Amylum zu erleiden. Die gekochte Lösung des *Amylum Marantae* färbte nicht mehr, eben so der, wie angeführt, noch etwas trübe Saft von *Allium* und *Hydrocharis*. Zur Bestätigung dieser Annahme erhitzte man eine halbe Unze kalt bereiteten Althaeaaufgusses mit ¼ Gran *Amylum Marantae* bis zum Kochen. Nach dem Erkalten zeigte sich auf Zusatz der Guajactinctur keine blaue Färbung mehr. Eben so verhielten sich die kalten Auszüge von *Avena* und *Secale* mit ¼ Gran Amylum gekocht.

Auch durch Eiweiss erfolgt eine solche Veränderung des Pflanzenleims. Der kalte Althaeaauszug mit einer Spur Eiweiss der Hühnereier aufgekocht, bewirkte nach dem Erkalten mit der Tinctur keine Färbung mehr, die doch, wie oben angezeigt, sonst erfolgte. Mithin kann auch beim Erhitzen des Saftes der *Hydrocharis* das noch nicht abgeschiedene Pflanzeneiweiss verändernd eingewirkt haben. Auch erklärt sich hierdurch das Verhalten der Milch, deren Casein beim Aufkochen durch das in allen thierischen Flüssigkeiten mehr oder weniger vorhandene Eiweiss modificirt wird. Hieran lässt sich auch die

Digitized by Google

Bemerkung knüpfen, dass mehrere Pflanzensäfte, als: *Infusum althaeae*, *Succus rubi Idaei* u. s. w. durch Eiweiss sich nicht klären lassen.

Ob das *Gummi arabicum* Pflanzenleim enthält, oder ob ihm selbst die färbende Eigenschaft zukommt, und wodurch hier der färbende Stoff beim Aufkochen verändert wird, wagt S. nicht zu entscheiden *.

Die Versuche von Mueller bestätigen die Erfahrung von Schacht über die Wirkung der löslichen Proteinverbindungen,

Mueller fand, dass von allen Colchicumpräparaten nur das *Vinum sem. Colch.* und das Infusum (nicht aber das Decoct) des Samens die Guajactinctur blau färbten. Zuckerlösung, Quittenschleim, Althaedecoct färbten die Guajactinctur auch nicht blau, Gummischleim bewirkte allmälig eine bläuliche Färbung. Fällt man den wässrigen oder weinigen Auszug der Colchicumsamen durch absoluten Alkohol, so erhält man weisse Flocken, welche an sich die Guajactinctur nicht bläuen, wohl aber sehr schnell ihre wässrige Lösung. Neutr. essigs. Blei fällt die genannten Auszüge gelblichweiss, das Filtrat bläut die Guajactinctur, dagegen thut diess nicht die von dem Niederschlage mit basisch essigs. Blei abfiltrirte Flüssigkeit.

Ausgepresster Saft junger Gerstenpflanzen färbte Guajactinctur sogleich blau. Pflanzencasein in Alkohol gelöst und Kleber in Wasser suspendirt (also beide in unlöslicher Modification) bewirkten keine Bläuung, auch das Emulsin scheint keine solche hervorzubringen; desgleichen thierisches (coagulirtes?) Eiweiss. Ob hiernach die Guajactinctur wirklich, wie der Verf. vorschlägt, als Unterscheidungsmittel des Pflanzeneiweisses vom thierischen Eiweiss dienen könne, muss noch dahin gestellt bleiben, da nicht erwiesen ist, ob Pflanzeneiweiss auch als coagulirtes die Bläuung bewirkt, und thierisches Eiweiss auch in seiner löslichen Form nicht bläuend wirkt. (*Arch. der Pharm. XXXV. p.* 3—15 *und* 262—264.)

Formeln für Räuchermittel, Riechwässer, Pomaden und Haaröle, von Giseke.

Eau de Bergamote, vulgo Eau de Cologne. 8 Quart Weingeist von 90 % Tr., 12 Loth Ol. Bergamottae, 6 Loth Oleum de Cedro, 1 Loth Oleum Caryophyllorum, 1 Loth Ol. Cassiae Cinnamomi, 1 Loth Ol. Flor. Aurantii, 2 Loth Alkohol Vanillae werden zusammengemischt. Der *Alkohol Vanillae* wird bereitet, indem man 1 Th. fingeschnittene Vanille mit 12 Th. absolutem Alkohol 6—8 Tage

---

* Es scheint hiernach, als ob die Blaufärbung des Guajacharzes mehreren Proteinverbindungen in ihrer löslichen Modification zukomme.

D. Red.

Digitized by Google

digerirt und dann filtrirt. Der Weingeist muss vollkommen fuselfrei und die Oele müssen von bester Qualität sein. Gut ist es, wenn sie nochmals rectificirt werden, um die Mischung möglichst farblos zu erhalten.

Mixtura odorata (Räucherbalsam). 48 Unz. Weingeist von 90% Tr., 4 Unzen Tinct. Benzoes, 4 Unzen Tinct. Vanillae, ½ Lth. Tinct. Moschi, 2 Loth Aether aceticus, 1 Loth Bals. peruvian. nigr., 1 Loth Ol. Macidis, 1 Loth Ol. Caryophyllor., 1 Loth Ol. Cassiae Cinnamomi, 2 Loth Ol. Bergamottae, 4 Loth Ol. de Cedro werden zusammengemischt. Die *Tinct. Vanillae* wird hierzu bereitet, indem eine Unze feinzerschnittene Vanille erst mit sechs Unzen *Spiritus Vini rectificatus* und dann mit sechs Unzen *Spiritus Vini rectificatissim.* ausgezogen und beide Tincturen zusammengemischt werden. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Vanille durch einmaliges Ausziehen nicht erschöpft wird.

Räucherpulver. 8 Unzen Flor. Calendulae, 8 Unz. Flor. Cyani, 16 Unz. Flor. Paeoniae, 16 Unz. Cassia Cinnamomea, 16 Unz. Caryophylli, 16 Unz. Cort. Cascarillae, 24 Unz. Benzoe, 1 Loth Vanille, 1 Lth. Ol. Cassiae Cinnamom., 1 Lth. Ol. Caryophyllor., 3 Lth. Ol. de Cedro, 6 Gran Moschus werden auf folgende Weise zusammengemischt. Die Blumen werden fein zerschnitten und das Pulver davon getrennt. Die Päonienblumen werden allein geschnitten und dann mit verdünnter Schwefelsäure, bestehend aus einem Theil Säure und zwölf Theilen Wasser, so stark befeuchtet und so lange zwischen den Händen gerieben, bis sie gleichmässig schön roth erscheinen, dann vorsichtig getrocknet. Die fein zerschnittene Vanille und der Moschus werden mit 10 Loth Weingeist von 90% Tr. 6—8 Tage digerirt, die Oele zugemischt und dann das Ganze in einem geräumigen Kessel mit den zum gröblichen Pulver zerstossenen Gewürzen und Benzoe gut zusammengemischt und zuletzt die Blumen zugesetzt. Auf diese Weise verschwindet alles Pulver von den Gewürzen und der Benzoe und es bilden sich eigenthümliche Species von höchst angenehmem Geruche, wenn sie auf eine erwärmte Platte gestreut werden.

Unguentum pomadinum album. 24 Unzen frisches, weisses Schweinefett, 4 Unzen weisses Wachs, 8 Unzen Rosenwasser, und 1 Unze Ol. odoratum werden auf folgende Weise zusammengemischt. Das Fett und Wachs werden geschmolzen und in eine Porcellanschale oder Zinnkessel ausgegossen. Nachdem es vollkommen erkaltet ist, wird es durch anhaltendes Reiben mit einer hölzernen Pistille und unter langsamem Zusatze des Rosenwassers, worin eine Drachme Borax aufgelöst worden ist, zur Pomade gemacht und zuletzt das wohlriechende Oel zugesetzt. Die Pomade ist schwammig und von schneeweisser Farbe. Anstatt des Wachses kann man auch fünf Unzen Stearin nehmen.

Unguentum pomadinum rubrum. 3 Unzen bestes, frisches Provenceröl, 1 Unze weisses Wachs und 1 Unze Wallrath

Digitized by Google

werden in einer Porcellanschale zusammengeschmolzen und mit einigen Stücken Alkannawurzel gefärbt, dann 1 Drachme Ol. odoratum und 10 Tropfen Ol. Rosarum zugesetzt und in Porzellankruken ausgegossen. Wird diese Mischung in Metallgefässen geschmolzen, so erhält sie nie eine schöne rothe Farbe, was auch zu berücksichtigen ist bei der Bereitung von *Cerat. Cetacei rubri.*

Oleum comarum (Haaröl). 3 Unzen bestes, frisches Provenceröl, 1 Drachme Ol. odorat. werden zusammengemischt, und wenn es roth verlangt wird, mit Alkannawurzel gefärbt.

Oleum odoratum. $^1/_2$ Loth Ol. Cassiae Cinnamom., $^1/_2$ Lth. Ol. Caryophyllorum, 3 Loth Ol. Bergamottae, 3 Loth Ol. de Cedro, 2 Unzen Alkohol Vanillae werden zusammengemischt. (*Arch. der Pharm. XXXVI. p.* 44—46.)

Ueber Wiederbenutzung und Aufbewahrung der Blutegel, von Koehnke.

Der Verf. hat über diesen wichtigen Gegenstand Versuche mit folgenden drei Blutegelsorten gemacht, als:

Sanguisuga interrupta M. T.
Sanguisuga officinalis Savig. und
Sanguisuga medicinalis Savig.

Diese drei Sorten sind in „Martius' Zoologie" sehr genau beschrieben.

S. medicinalis war aus Jütland bezogen, woselbst noch in ziemlicher Anzahl derselbe vorhanden ist.

Die Behandlung war folgende: Jede Sorte wurde in einem offenstehenden Fässchen gehalten, worin eine passende Menge Wasser mit einigen frischen Calmuspflanzen befindlich. Der Rand war bis 2 Zoll im Innern mit verdünnter Schwefelsäure bestrichen. Sobald die Egel in Gebrauch gezogen waren und abfielen, wurden sie sogleich in einen Behälter geworfen, worin gewöhnliche Buchenholzasche vorhanden war. Nachdem sie kurze Zeit darauf gehalten, gaben sie grösstentheils alles Blut von sich, wobei indess aufzumerken war, dass sie, um sich nicht zu sehr zu entkräften, alsbald auf ein Sieb oder sonst passendes Gefäss geworfen und gut abgewaschen wurden. Sowie diese Behandlung vorgenommen, wurden sie in einem Hafen, worin Wasser und gröblich gepulverte ausgewaschene Holzkohle gegeben worden, gebracht und hiermit ungefähr 12 Stunden in Berührung gelassen, worauf man sie dann wieder in obengedachte Fässchen brachte.

Auf diese Weise wurden mit 180 Egeln, 60 von jeder der angeführten Sorten, nachstehende Resultate erhalten.

Digitized by Google

S. interrupta M. T.

Angewandte Blutegel.	In der Zwischenzeit gestorbene Blutegel.	Bemerkungen.
1ste Mal 60	7	Das erste Mal wollten 2, das
2te Mal 53	31	2te Mal 5, und das 4te Mal
3te Mal 22	14	3 Egel nicht saugen, worauf
4te Mal 8	—	der Rest innerhalb 8 Tagen starb.

S. officinalis Savig. (Ungarischer Blutegel).

1ste Mal 60	9	Das 2te Mal wollten 3, das
2te Mal 51	37	3te Mal 2, und das 4te Mal
3te Mal 14	10	1 Egel nicht saugen; der Rest
4te Mal 4	—	starb darauf innerhalb 19 Tagen.

S. medicinalis Savig.

1ste Mal 60	4	Das erste Mal wollten 1, das
2te Mal 56	18	2te Mal 6 und das 4te Mal
3te Mal 38	19	7 Egel nicht saugen; die
4te Mal 19	16	übrigen sogen sämmtlich und
5te Mal 3	—	starben nach Verlauf von 5 Tagen.

Sanguisuga medicinalis scheint nach diesem Resultate den Vorzug zu haben; indess kann auch der sehr kurze Transport diesen bedeutenden Einfluss ausgeübt haben.

Andere Versuche haben zugleich gelehrt, dass, wenn man die Egel alle 8 und 10 Wochen benutzt, sie sich in einem bedeutend grössern Verhältnisse conserviren. Sie sind daher gewiss noch öfterer zu verwenden.

Bei der immer mehr zunehmenden Seltenheit und Kostbarkeit der officinellen Blutegel würde es gewiss sehr wünschenswerth sein, wenn die Aufmerksamkeit mehr auf den Pferdeegel, ***Hirudo vorax***, gelenkt würde, der hier und da in bedeutenden Mengen angetroffen wird. Auch mit diesen Egeln hat K. Versuche angestellt und grösstentheils die nämlichen Resultate erhalten. 30 Stück von mittlerer Grösse wurden verbraucht, und weder schwer entzündliche Bisswunden, noch sonstige üble Zufälle bemerkt. Würde man selbige nun auch nicht an zartere Theile des Körpers verwenden wollen, so würden sie doch immerhin genug in Anwendung gebracht werden können.

Was die Aufbewahrung der Blutegel betrifft, so hatte K. sehr oft Gelegenheit, selbige, selbst in grossen Quantitäten, in reinem W. mit einigen Calmuspflanzen, ½ Jahr und darüber zu erhalten, das Wasser im Sommer jedoch alle 8 Tage, im Winter alle 3 und 4 Wochen erneuend. Diese Weise möchte er für die beste halten, so lange namentlich nur kleine Mengen zu conserviren sind. Lehm, Torf,

Digitized by Google

Grassoden, besonders mit Calmuswurzeln durchlegt u. dergl. m., wie man es häufig findet, möchte in sofern nicht anzurathen sein, da K. aus Erfahrung weiss, dass nicht allein das Reinigen viele Schwierigkeiten hat, sondern auch durch das Zurückbringen der Substanzen, was im Sommer doch zum wenigsten alle 3 Wochen geschehen muss, viele Egel verwundet und verstümmelt werden.

Eine ähnliche Vorrichtung, die indess geeigneter sein möchte zur Aufbewahrung grosser Quantitäten Blutegel, da sie nur im Frühjahr und Herbst gereinigt und das Fass entleert zu werden braucht, hat K. eingerichtet. Sie besteht in Folgendem.

Das zu diesem Behufe zu verwendende Fass ist von Buchenholz, circa 4 Fuss hoch und eben so viel Fuss im Durchmesser. In selbigem befinden sich bis zu ¾ der Höhe Grassoden eine über die andere gelegt, jedoch so, dass sie von oben bis unten eine trichterförmige Höhlung (oder Wasserlauf) bilden. In der Mitte ist dann eine mit vielen grossen Löchern versehene hölzerne Butte (½ Fuss hoch und 1½ Fuss im Durchmesser) eingesetzt, deren Oberfläche mit der obersten Lage Soden eine Linie bildet. Unten im Fasse ruhen die Grassoden auf einem ½ Fuss hohem hölzernen Gestelle und unter diesem Gestelle ist ein Hahn zum Ablassen des Wassers mit der nöthigen Vorrichtung, damit die Egel unterdessen nicht entschlüpfen, angebracht. Der Deckel besteht aus einem hölzernen Rahmen mit gefirnistem Eisendraht weitläufig durchflochten. Es wird der Rahmen von innen mit (gewöhnlicher) verdünnter Schwefelsäure von Zeit zu Zeit bestrichen. In dieses Fass ist nun so viel Wasser getragen, dass die in die Mitte gestellte Butte (Balge) circa zu ¼ gefüllt ist. Sind kranke Egel im Fasse, so finden sie sich allemal in der Butte an, und bleiben darin, so dass man sie bald erkennen kann. Ausserdem halten sich auch jederzeit gesunde darin auf. Im Sommer wird das Fass im Freien an einen schattigen Ort gestellt, und alle 3 Wochen den Egeln frisches weiches Wasser, wo möglich von derselben Temperatur, gegeben. Im Herbst wird das Fass gereinigt, mit denselben Soden, die mehrere Jahre gebraucht werden können, wieder gefüllt und in einen passenden Keller gebracht, wo die Egel während des Winters bis zum Frühjahr 2 bis 3 Mal frisches Wasser, aber immer von derselben Temperatur bekommen. Das Fass wird zu gedachter Zeit zum zweiten Male gereinigt, und die Egel wieder ins Freie gebracht.

In einem solchen Fasse oder Tonne werden, nach Umständen, 3000 bis 5000 Blutegel mittlerer Grösse aufbewahrt. Hinsichtlich der Fortpflanzung ergaben sich bei dieser Vorrichtung im Herbste von den etwa 4000 Egeln, die im vorigen Sommer in dem Fasse gehalten waren, nahe an 700 junge Egel; es möchte ausserdem noch eine kleine Anzahl in den Grassoden zurückgeblieben sein.

Das Bestreichen des Rahmens oder Deckels des Fasses mit verdünnter Schwefelsäure hält die Egel ab, an den Wänden des Fasses bis oben hin zu kriechen. Die Säure schadet den Egeln nicht, sie scheint vielmehr von einigem Vortheil zu sein bei der Knotenkrankheit der Egel. Diese Krankheit tritt ein, wenn die Egel zu viel Blut

Digitized by Google

haben, und daher auch öfters bei frisch eingefangenen Egeln, zu deren Fang man sich oft des Blutes bedient. K. fand, dass von einer frischen Partie Blutegel, welche von der Knotenkrankheit befallen wurden, etwa ¼ dadurch wieder hergestellt werden konnte, dass die Egel einige Minuten lang in schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gelegt und dann mehrmals mit reinem Wasser abgewaschen wurden. Indessen hat K. es jetzt vorgezogen, die mit Blut angefüllten Egel mit Holzasche auf die oben angeführte Weise zu behandeln. Das Bestreichen des innern Randes des Fasses und des Deckels mit verdünnter Schwefelsäure macht jeden Verschluss des Fasses überflüssig. Ausserdem scheint es, als wenn diese geringe Menge von Säure dazu beitrüge, dass die Blutegel weniger leicht sterben und früher wieder anwendbar werden. (*Arch. der Pharm. XXXV. pag.* 62—68.)

Ueber *Extracta pneumatica s. frigide evaporata*, von O. Schneider.

Der Verf. ist nicht der Ansicht Meurer's, dass die kalt bereiteten Extracte der Narcotica zu verwerfen seinen und den gewöhnlichen Extracten nachständen. Meurer habe eine ganz andere Bereitungsart dieser Extracte aufgeführt. Von Schneider werden dieselben folgendermaassen dargestellt: Frische Blätter narkotischer Pflanzen werden zermalmt, gepresst und der erhaltene Presssaft durch Aufwallen vom Albumen und Phytochlor geschieden, unter die Luftpumpe zur Abdampfung gegeben, dann die Presskuchen und der Colatorien-Rückstand mit Spiritus einige Tage digerirt, und die daraus erhaltene Tinctur, ebenfalls isolirt, auf einem Teller zur Abdampfung unter die Glocke gebracht; haben beide Flüssigkeiten, die erste wässerige und zweite spirituose, die nöthige Extractconsistenz erhalten, so wird die zweite Masse in einen Mörser genommen, und um alle Phytochlor-Kügelchen aufzuschliessen, mit einer geringen Menge Spiritus angerieben und ihr dann nach und nach die braune wässerige Masse zugesetzt. Das Ganze muss noch einen Tag unter der luftleeren Glocke stehen, um es von dem zugemischten Spiritus zu befreien, und geht es dann aus ihr als ein lebhaft grünes, den specifischen Geruche der Pflanze intensiv aussprechendes Extract hervor, was sich an einem überhaupt für Extracte passlichen, trocknen Aufbewahrungsorte lange unverändert erhalten lässt.

Diese Extracte unterscheiden sich von denen, wie sie die Pharmakopöe vorschreibt, nur dadurch, dass

1) nach der Ausscheidung des Phytochlors und Albumens nur eine Temperatur von circa 8—10 Grad zu ihrer Abdampfung im luftleeren Raume verwendet wird, während die Pharm.-Extracte mindestens eine Temperatur von 60 Grad auszuhalten haben;

2) dass sie eine mehr lebhafte grüne Farbe haben (diess liegt

Digitized by Google

viel daran, dass das Phytochlor sehr sorgfältig* aufgeschlossen wurde) und

3) durch den specifischen Geruch, welcher für die Erhaltung flüchtiger Principien spricht.

Aus der angegebenen Bereitungsweise wird erhellen, wie diese Extracte den von Meurer gemachten Vorwurf geringerer Wirkung nicht verdienen. Gewiss hat die Regulirung der Hitzegrade, selbst im Dampfapparate, ihre Schwierigkeiten, anders ist es unter der Luftpumpe. Oxydation des Extractivstoffs, mit der man so oft zu kämpfen hat, fällt beim fleissigen Auspumpen im luftleeren Raume weg und die flüchtigen Principien werden bei so geringen Wärmegraden leicht erhalten, wie sie der Geruch noch verkündet.

Nach Meurer ist derselbe zwar von keiner, oder geringer Wirkung; dem Verf. scheint es jedoch anders; denn es ist einmal wahr, dass der Geruch an einem Körper Beweis seiner Flüchtigkeit ist und, sind die flüchtigen Bestandtheile wirksam, so sind sie es auch mit dem Geruche! (?)

Riecht *Arnica*, *Mentha*, *Conium*, so sehen wir darin den Beleg dafür, dass sie ätherische Bestandtheile besitzen, und wer möchte diesen, dem *Ol. menthae*, *arnicae*, dem *Coniin*, zu deren Eigenschaften der Geruch nothwendig gehört, eine Wirkung absprechen? Niemand! wohl aber verwirft jeder Apotheker ein Conium, eine Arnica oder Mentha, welche nicht mehr durch ihren Geruch zu erkennen sind, weil das sichere Kennzeichen des Verlustes ihrer Wirksamkeit am Tage liegt.

Meurer's Beweis mit *Ol. laurocerasi et amygdalarum*, dass der Geruch mit der Wirkung des Körpers Nichts gemein habe, stösst diese Behauptung nicht um, selbst nicht für diesen einen Fall. Er sagt, wenn alle Blausäure aus diesen Oelen geschieden wurde, behielten sie dennoch ihren eigenthümlichen Geruch, ohne noch Wirkung zu haben. Wissen wir aber, dass die genannten Oele aus zwei Verbindungen, aus Blausäure und Benzoylwasserstoff, bestehen, und dass jede dieser Verbindungen einen Geruch, der allerdings sich ähnlich ist, besitzt, so können wir nicht erwarten, scheiden wir nur eine Verbindung, z. B. die Blausäure mit ihrem Geruche, welcher in der neuen Verbindung, in dem Salze (Cyansilber, etc.) nur gebunden bleibt, aus, zerstören wir nicht auch die zweite Verbindung, den Benzoylwasserstoff, dass er, seine Eigenschaften, den Geruch verliere, von dem die Wirkung der Blausäure nicht mehr prätendirt werden kann.

Der Vergleich mit den ätherischen Oelen, welche bei gleicher Zusammensetzung ungleich duften, schien nicht hierher zu gehören, mindestens würde er nur darlegen, da sie doch ungleich wirken, wie wenig das organische Leben Vergleiche aus der Chemie, selbst bei

---

* Bei gleich sorgfältiger Behandlung des Phytochlors müssen die Extracte, welche warm abgedampft werden, dieselbe Farbe geben!

Digitized by Google

gleicher elementarischer Zusammensetzung zulasse. (*Arch. der Ph. XXXVI. p.* 38—42).

Kleinere Mittheilungen.

Abscheidung des Arsens aus dem Phosphor. Hemmelmann und Krug machen darauf aufmerksam, dass sich, wenn man arsenhaltigen Phosphor nur gerade mit soviel Salpetersäure behandelt, dass er aufgelöst wird, und dann die Lösung noch einige Zeit ohne neuen Säurezusatz erhitzt, alles Arsen in Folge der Einwirkung der gebildeten phosphorigen Säure abscheide. Wackenroder meint indess, dass zu Erzielung einer wirklich reinen Phosphorsäure die Entfernung des Arsens durch Schwefelwasserstoff doch sicherer sei. (*Arch. der Pharm, XXXV. p.* 35.)

Bereitung doppeltkohlens. Natrons und reiner Essigsäure: Freund in Saalfeld bereitet sein doppeltkohlensaures Natron auf die bekannte Weise durch Sättigung des entwässerten und auf Sieben ausgebreiteten kohlensauren Natrons in verschlossenen Räumen mit Kohlensäure. Letztere aber erzeugt er dadurch, dass er reinen Essigspeck auf kohlensauren Kalk giesst. Den so erhaltenen essigs. Kalk destillirt er dann mit Schwefelsäure (im Verhältniss 18 : 10) und das Destillat rectificirt er wo möglich nochmals über essigsaurem Kalk. (*Arch. der Pharm. XXXV. p.* 141.)

Darstellung des Uranoxyds für technische Zwecke nach Kobenke: Feingepulverte und geschlemmte Pechblende wird mit verdünnter Salzsäure übergossen und unter bisweiligem Umrühren einige Zeit hingestellt, um die Erden und das Manganoxydul auszuziehen, sodann ausgewaschen und getrocknet, mit dem 2fachen Gewichte roher concentrirter Salpetersäure gekocht und zur Trockne gebracht. Nachdem die rückständige Masse mit Wasser ausgezogen worden, wird in die filtrirte Auflösung Schwefelwasserstoff geleitet bis zur völligen Abscheidung der fremdartigen Metalle, Kupfer, Blei, Arsen u. s. w. Die filtrirte Flüssigkeit wird nochmals zur Trockne gebracht. wobei noch ein ansehnlicher Rückstand von Eisenoxyd bei abermaliger Lösung bleibt. Diese filtrirte salpetersaure Uranoxydflüssigkeit wird nun mit Aetzammoniak versetzt. Der gelbe Niederschlag von Uranoxyd-Ammoniak wird gesammelt, ausgesüsst, getrocknet und sofort erhitzt, worauf ein lebhaft orangefarbenes Uranoxyd erhalten wird. Obgleich ein solches Uranoyyd auch Ammoniak und Eisen, sowie Spuren von Zink, Mangan und Kobalt enthält, so zeigt das Aeussere desselben keinen wesentlichen Unterschied von dem chemisch reinen Oxyde. Die Ausbeute betrug aus 100 Theilen dieser Pechblende durchschnittlich 55—60 Theile Uranoxyd. (*Arch. der Pharm. XXXVI. p.* 31—32.)

Atomgewicht des Eisens und Zusammensetzung des Eisenoxyds. Der von Bohlig ausgesprochene Zweifel gegen die Reinheit des natürlichen Eisenoxyds in der Form des rothen Glaskopfes veranlasst Wacken-
-er, aus seinem Journale die Versuche mitzutheilen, welche er vor länge-
-'eit gemeinschaftlich mit seinem Lehrer Stromeyer angestellt hat und letztern zu der bereits 1826 in Pogg. Ann. VI. 471 ausgesprochenen

Digitized by Google

Meinung führten, das Eisenoxyd enthalte 30,15 p. c. Sauerstoff und nicht 30,66, wie Berzelius annahm. Die Versuche wurden sämmtlich durch Reduction mittels Wasserstoffgas angestellt. Es ergab sich dabei, dass der kryst. Eisenglanz von Elba nur 29,59 p. c. Sauerstoff verlor (also nur 96,5—98 p. c. Eisenoxyd enthielt); der Gewichtsverlust des rothen Glaskopfs war im Mittel 30,15 p. c., so dass also diese Form fast reines Eisenoxyd ist, welches nicht allein zu Darstellung der officinellen Eisenpräparate, sondern auch zu Bereitung eines sehr fein zertheilten metallischen Eisens mittels Wasserstoffgas sehr gut angewendet werden kann. Aber der Blutstein löst sich sehr schwer auf, wenn er nicht ganz fein zerrieben ist. Chemisch reines künstliches Eisenoxyd, welches am besten bei mässiger Rothglühhitze durch Wasserstoffgas reducirt wird, enthielt im Mittel aller Versuche 30,15 Sauerstoff. Wackenroder findet jedoch, wenn er aus seinem Journale nur die genau beschriebenen Versuche ausliebt, welche 30,38; 30,046; 30,02; 30,02; 30,01; 29,96 p. c. ergeben, dass das Eisenoxyd im Mittel nur 30,028 p. c. Sauerstoff enthält, wonach das Atomgewicht des Eisens (H = 1) auf 34,9533 zu stellen wäre. — Bei dieser Gelegenheit bemerkt W. auch, dass es ihm und Stromeyer durch Behandlung von reinem Eisenoxyd mit Wasserstoffgas bei einer weit unter dem Glasschmelzpunkte liegenden Temperatur allerdings gelungen ist, ganz reines, metallfreies, Eisenoxydul darzustellen, wie die analytischen und synthetischen Versuche bewiesen. (*Arch. der Pharm. XXXV. p.* 279—285 *und XXXVI. p.* 22—30.

Flores Liquiritiae. Unter diesem Namen kommt ein Süssholzpulver aus Holland in den Handel, welches nach den von Wichmann mit Proben von fünf verschiedenen Drogueriehandlungen angestellten Versuchen mit 10—30 p. c. Schüttgelb verfälscht ist. Die Verfälschung ergiebt sich durch das grössere spec. Gew., den Thonerdegeruch, das Aufbrausen mit Säuren, kann auch zum Theil durch Schlämmen abgeschieden werden. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 307.)

Einwirkung der Essigsäure und Aepfelsäure auf Argentan. Taubert hat, ohne die quantitativen Verhältnisse zu berücksichtigen, Argentan mit Kochsalzlösung, Essig, Aepfelsaft u. mit Gemischen dieser drei Flüssigkeiten übergossen, und dabei gefunden, dass die Kochsalzlösung indifferent ist, die beiden Säuren dagegen vorzugsweise Nickel und Zink, weniger das Kupfer angreifen. Wackenroder erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass er früher einmal Argentanlöffel (Theelöffel) aus verschiedenen Fabriken mit drei Unzen gewöhnlichem Essig 24—88 Stunden in Berührung gelassen und dabei gefunden habe, dass in dieser Zeit von den verschiedenen Argentansorten $^{8}/_{100}$, $^{3}/_{100}$, $^{6}/_{100}$ u. $^{18}/_{100}$ Gran Kupfer in Auflösung gegangen war; versilbertes Messing gab unter gleichen Umständen $^{8}/_{100}$, versilbertes Kupfer $^{3}/_{100}$, 12löthiges Silber $^{1}/_{100}$ Gran Kupfer ab. Man sieht also wieder, dass diese Auflösung keineswegs in dem Grade Statt findet, um, bei sorgfältiger Reinhaltung, den Gebrauch von Argentangeschirren für schädlich halten zu können. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 282—287.)

Jodgehalt des *Nasturtium aquaticum*. Mueller in Kosswein hat in der Asche das *Nasturtium aquaticum* einen ganz deutlichen Jodgehalt nachgewiesen. (*Arch. der Pharm. XXXV. p.* 40.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Pharmaceutisches Institut zu Dresden.

Zu Ostern dieses Jahres beginnt in unserm Institut wieder ein neuer Cursus. Die Herren Pharmaceuten, welche daran Theil nehmen wollen, werden ersucht, sich bei den Unterzeichneten baldigst zu melden.

Zugleich bemerken wir, um Missverständnisse zu vermeiden, dass sowohl zu Ostern, als auch zu Michaelis neue Mitglieder in das Institut eintreten können.

Dr. **Fr. Holl.** Dr. **O. R. Abendroth.**

Anzeige.

Pharmaceuten, die ihrer Studien und eventl. Prüfung wegen sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen Institute zu jeder Zeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre, freundliche Aufnahme, und werden ihnen die billigen Bedingungen auf portofreie Briefe gern mitgetheilt.

Professor **Lindes.**

So eben erschien und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Preussens Pflanzen

nach
dem natürlichen Systeme geordnet und beschrieben
von
Dr. H. R. Schmidt,
Oberlehrer an der St. Johannisschule und Mitglied der naturforschenden Gesellschaft in Danzig.

gr. 8. Preis: 1¼ Rthlr.

Danzig, im December 1843.

L. G. Homann's Kunst- und Buchhandlung.

Bei **Firmin Didot Frères** in **Paris** ist so eben erschienen und kann durch alle Buchhandlungen Deutschlands bezogen werden:

Eléments
d'Electro-Chimie
appliquée aux Sciences naturelles et aux Arts,
par **M. Becquerel.**

1 Vol. 8. avec 3 planches Prix 2⅙ Rt.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

24. Jan. 1844. № 4.

Redaction: Dr. A. Weinlig,

INHALT. Untersuchung einiger einheimischen Flechtenarten, von F. Rochleder und W. Heldt. — Ueber die Zusammensetzung der in verschiedenen Pflanzentheilen eingeschlossenen Luft, von Calvert und Ferrand. — Cahours, über die Einwirkung des Ammoniaks und Baryts auf salicyls. Methyloxyd (Oel der *Gaultheria*). — Einwirkung der Schwefelsäure auf Cyaneisenkalium, nach Fownes. — Ueber die sogenannte Wermuthsäure (= Bernsteinsäure), von C. Zwenger. — Ueber die Substanz des Badeschwamms, von Crookewit. — Ueber das Wirksame im Königswasser, oder die Chlorstickstoffsäure, von Baudrimont.

KL. MITTH. Kohlensaures Natron zur Kaffeebereitung. — Neues narkotinfreies Opiumpräparat. — Nachweisung des Sublimats bei Vergiftungen. — Chlorstickstoffbildung bei Bereitung flüssigen Chlorzinns. — Reduction des Calomels durch Jalappenpulver. — Usnin.

Untersuchung einiger einheimischen Flechtenarten, von F. Rochleder und W. Heldt.

Als das zweckmässigste Lösungsmittel zu Ausziehung der in den Flechtenarten enthaltenen, auch in Aether und heissem Alkohol löslichen Substanzen haben die Verf. in jeder Beziehung ein Gemenge von Ammoniak und wässrigem Weingeist erkannt.

1) *Evernia prunastri* (*Lichen prunastri L.*, *Parmelia prunastri Ach.*, *Lobaria prunastri Hoffm.*). Lässt man diese Flechte in einem verschlossenen Gefässe einige Minuten mit ammoniakalischem Weingeiste in Berührung, seiht dann die Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch, versetzt sie mit 1/3 Wasser und neutralisirt das Ammoniak durch Essigsäure, so fallen graue Flocken nieder, die man durch Decantiren mit Wasser auswäscht, bei 100° trocknet und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Zuweilen ist diese Substanz mit kleinen Mengen einer andern verunreinigt, die man aber durch Auflösung in Aether abscheiden kann, wobei sie ungelöst zurückbleibt.

Die in Aether und warmem Alkohol, sowie in Alkalien lösliche, in feinen weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei trock-

Digitized by Google

ner Destillation ein orcinhaltiges Destillat giebt, aus dem sich das Orcin in vierseitigen, süssen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, mit Ammoniak violettroth werdenden Prismen abscheiden lässt; welche beim Kochen mit Barytwasser kohlensaures Baryt giebt, durch Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Weingeist einen in glänzenden Blättern krystallisirenden Körper liefert; diese Substanz ist nichts als Lecanorin; die Elementaranalyse gab auch 60,22 C und 4,79 H, während die Formel C_{18} H_8 O_8 60,28 C und 4,4 H erfordert.

Fällt man alkoholische Lecanorinlösung siedend mit Bleizucker, so erhält man einen pflasterartigen Niederschlag, welcher in Alkohol ein wenig löslich ist, und 37,71 C und 2,73 H enthält. Die Formel C_{18} H_8 O_8, PbO fordert 37,31 C und 2,72 H.

Ammoniakalische Lecanorinlösung giebt mit Chlorcalcium einen in Alkohol und Wasser löslichen gallertartigen Niederschlag; aus den Lösungen fällen Säuren weisse Flocken von Lecanorin. Durch längeres Kochen mit Salpetersäure giebt Lecanorin unter Entwicklung rother Dämpfe eine syrupdicke, saure, reichlich Oxalsäure enthaltende Flüssigkeit.

Leitet man durch eine kochend gesättigte Lösung von Lecanorin in absolutem Alkohol trocknes Salzsäuregas, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, erwärmt dann die Flüssigkeit im Wasserbade einige Zeit, und versetzt sie dann mit Wasser, so fällt eine schwarzgrüne, harzige Substanz nieder, aus welcher kochendes Wasser, wie schon Schunck beobachtete, Pseudoerythrin auszieht, das beim Erkalten in glänzenden, irisirenden Krystallblättchen anschiesst, in denen die Verf., übereinstimmend mit den Analysen von Leroy, Kane und Schunck, 61,65 C und 6,38 H fanden (C_{22} H_{13} O_9). Vergleicht man die Formel des Pseudoerythrins mit der des Lecanorins, so erscheint ersteres als lecanorsaures Aethyloxyd (C_{18} H_8 O_8 + C_4 H_5 O), wenn man das Lecanorin als Lecanorsäure ansieht. In der That wird auch, wenn man Pseudoerythrin in Barytwasser löst, die Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt und in einer Retorte erhitzt, ein bedeutender Niederschlag von kohlensaurem Baryt gebildet, während Alkohol überdestillirt. Die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung wird mit Ammoniak an der Luft roth, enthält also Orcin. Die auf solche Art völlig nachgewiesene Präexistenz des Aethyloxyds und Lecanorins im Pseudoerythrin erklärt auch das von Kane beobachtete Verschwinden des letztern bei fortgesetztem Kochen der wässrigen Lösung.

Was die Flechtenfaser anlangt, so isolirte man diese dadurch, dass man nach Ausziehung des Lecanorins den Rückstand der Reihe nach mit Alkohol und Aether von Fett und grünem Farbstoff befreite, mit kalter alkoholischer Kalilösung auszog und mit wässriger verdünnter Kalilauge auskochte, dann mit Wasser völlig auswusch, darauf wieder mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit Wasser in der Siedehitze behandelte. Die sehr aufgequollene Substanz wurde wieder mit absolutem Alkohol gekocht, wobei sie sich sehr wieder zu-

Digitized by Google

sammenzog, dann bei 100° getrocknet und zerrieben. Das graulichе, geschmack- und geruchlose Pulver enthielt 2,216 p. c. Asche, 46,01 C, 6,63 H, 47,36 O.

2) ***Lichen rangiferinus E.*** (***Patellaria rang. W.***, ***Cladonia rang. Ach.***). Behandelt man diese Flechte wie die vorige, so scheidet sich nach Sättigung des Ammoniaks durch Essigsäure eine krystallinische Substanz ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol rein erhalten wird. Durch Ausziehung der Flechte mit Aether erhält man diese Substanz, das auch von KNOP aus der ***Usnea florida*** erhaltene Usnin, noch verunreinigt durch einen gelben Farbstoff. Das Usnin bildet feine, verfilzte, silberglänzende, schwach gelbliche, geschmacklose, in Alkohol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur schwerlösliche Nadeln, welche bei 100° getrocknet, bestehen aus:

C	64,12	63,76	38 =	2882,400	64,01
H	5,09	4,88	17 =	212,150	4,72
O			14 =	1400,000	31,72
				4494,550	100,00

Das Usnin unterscheidet sich also vom Lecanorin dadurch, dass zwei Aequiv. Lecanorin O_2 abgeben und C_2H aufnehmen, um zu Usnin zu werden. Trotz dieser Aehnlichkeit giebt jedoch das Usnin bei trockner Destillation kein Orcin; kocht man es mit Kalilösung, so wird die Flüssigkeit nach und nach roth, Essigsäure scheidet dann gelbliche, harzartige Flocken ab; bei längerem Kochen wird die Flüssigkeit braun und Säuren fällen jetzt braune, mit Bleioxyd verbindbare, in Alkohol lösliche Flocken. Die kochende alkoholische Lösung des Usnins giebt mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag, der 5 Aeq. Bleioxyd und 2 Aeq. Usnin enthält. KNOP ist mit einer weitern Untersuchung des Usnins beschäftigt, welche bald erscheinen wird.

Das Skelett des ***Lichen rangiferinus*** gab 1,602 p. c. Asche, 46,28 C, 6,75 H.

3) ***Usnea barbata Fr.*** (***Lichen barb L.***, ***Parmelia barb. Spr.***). Diese Flechte enthält Usnin (64,01 C, 4,83 H) und giebt, nach Abstreifung der die Fäden umgebenden Hülle, nach Erschöpfung mit Lösungsmitteln eine Skelettsubstanz, welche fast gar keine Asche, 46,47 C und 6,67 H enthält.

4) ***Ramalina calicaris Fr.*** (***Parmelia cal.***) *a) fraxinea, b) fastigiata.* Beide Varietäten enthalten Usnin*. Das Skelett enthielt 5,4 p. c. Asche, 45,76 C, 6,78 H.

5) ***Lichen parietinus L.*** (***Parmelia pariet.***) Schon HERBERGER fand in dieser Flechte ausser Fett, Chlorophyll u. s. w., zwei durch kochenden Alkohol ausziehbare, gelbe und rothe, krystallisirbare Farbstoffe. Behandelt man die Flechte mit ammoniakalischem

* Auch die *Parmelia furfuracea.*

Digitized by Google

Weingeist oder alkoholischer Kalilösung wie oben, und neutralisirt das Filtrat durch Essigsäure, so erhält man gelbe Flocken, welche man mit Wasser auswäscht, nochmals in alkoholischer Kalilösung auflöst, durch Essigsäure fällt, auswäscht, bei 100° trocknet, mit wenig absolutem Alkohol kocht und dann zum Erkalten hinstellt. Man erhält durch Wiederholung dieser Behandlung sternförmig gruppirte, oder verfilzte, gelbe, goldglänzende Nadeln einer Substanz (in ziemlich geringer Menge), welche die Verf. Chrysophansäure nennen. Dieselbe besteht bei 100° aus:

C	68,45	68,65	10 =	758,54	68,45
H	4,56	4,59	4 =	49,92	4,50
O			3 =	300,00	27,05
				1108,46	100,00

Die Chrysophansäure ist in kaltem Aether und Alkohol mit gelber, in wässrigen Alkalien wenig mit rother Farbe, in kochendem Alkohol und Aether, und in alkoholischen Lösungen von Kali und Ammoniak sehr reichlich löslich. Die prachtvoll rothen alkalischen Lösungen werden durch Säuren gelb gefällt. In verschlossenen Gefässen ist die Chrysophansäure zum Theil unzersetzt in gelben Nadeln sublimirbar. Die Lösung in Kali kann ohne Zersetzung zur Trockne verdampft werden, bei gewisser Concentration scheidet sich das Kalisalz in blauen Flocken mit violettem Stich ab, welche sich in Wasser und Alkohol wieder mit rother Farbe auflösen. Die Ammoniakverbindung wird durch Kochen zerlegt, wobei die Säure unzersetzt zurückbleibt. Verdünnte Salpetersäure zersetzt selbst im Kochen die Chrysophansäure nicht, aber concentrirte Salpetersäure giebt einen rothen, in Ammoniak mit prachtvoll violettrother Farbe löslichen Körper. Durch Kochen mit Kalilauge entsteht unter Ammoniakentwicklung ein in Wasser unlöslicher violetter Körper. — Die Verbindungen mit Baryt und Bleioxyd sind in Wasser unlöslich, werden aber schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Eine alkoholische Lösung von bas. essigsaurem Blei giebt in kochender alkoholischer Chrysophansäurelösung erst einen schwachen weisslichen Niederschlag, der bei Wasserzusatz und Kochen verschwindet, während zugleich carminrothe voluminöse Flocken niederfallen, die in Wasser unlöslich, durch Waschen mit Alkohol zersetzbar sind, getrocknet und zerrieben ein zinnoberähnliches Pulver darstellen; doch ist das Trocknen nicht ohne Zeichen theilweiser Zersetzung möglich, daher schwanken die Bleioxydbestimmungen mit dem bei 100° getrockneten Salze von 56,73 bis 59,32 p. c.

Die gelbe Farbe des *Lichen parietinus* verschwindet übrigens auch nach vollständiger Ausziehung der Chrysophansäure nicht, sondern hängt von einem in Alkohol löslichen, unkrystallisirbaren, klebrigen Farbstoffe ab. — Das Skelett enthielt 11,32 Asche, 45,88 C, 6,55 H.

Aus dieser Untersuchung ergiebt sich also erstens die Verwandtschaft zwischen Lecanorin, Orcin und Pseudoerythrin in der Art, dass man wohl in allen Flechten, welche die beiden letzteren Stoffe

Digitized by Google

lieferten, ursprünglich Lecanorin annehmen muss. Eine zweite, in mehrern Flechtenarten verbreitete Substanz ist das Usnin und eine dritte die Chrysophansäure.

Die Skelettsubstanz aller untersuchten Flechtenarten ist dieselbe:

				Mittel.
C	46,08	36 =	1730,70	46,15
H	6,67	31 =	386,86	6,54
O	47,25	28 =	2800,00	47,31
	100,00		5917,56	100,00

Das Skelett der *Cetraria islandica* giebt nach einem Versuche Lintig's beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker. Zieht man von $C_{36}\ H_{31}\ O_{28}$ 2 $C_{12}\ H_{11}\ O_{11}$ ab, so bleibt $C_{12}\ H_9\ O_6$ d. h. 3 Aeq. Essigsäure minus 3 O. Auf der Fähigkeit des Flechtenskeletts, in Zucker überzugehen, mag die Anwendbarkeit des *Lichen rangiferinus* und anderer stärkmehlarmer Flechten als Nahrungsmittel beruhen. (*Ann. der Chem. u. Ph. XLVIII. pag.* 1–18.)

Ueber die Zusammensetzung der in verschiedenen Pflanzentheilen eingeschlossenen Luft von Calvert und Ferrand.

Die Verf. glaubten über das eigentliche Fortschreiten der Kohlensäurezersetzung in den Pflanzen am besten dadurch ins Klare zu kommen, dass sie die Luft untersuchten, welche in den Höhlungen mancher Pflanzentheile enthalten ist. Sie stellten erst eine grössere Versuchsreihe mit den blasigen Schoten der *Colutea arborescens*, darauf eine zweite Reihe mit der in den hohlen Stengeln verschiedener Pflanzen enthaltenen Luft an und bestimmten endlich in einer dritten Reihe auch den Ammoniakgehalt solcher in Pflanzen eingeschlossenen Luft. In allen Fällen wurden die Pflanzentheile unter Quecksilber geöffnet, das Gas durch Schwefelsäure getrocknet, darauf durch Kalilauge die Kohlensäure, und mittels des Wasserstoffgaseudiometers der freie Sauerstoff bestimmt. Alle Volumina sind natürlich nach Temperatur und Druck corrigirt.

Luft aus den Schoten der *Colutea arborescens*[*].

Tagesstunde.	Sauerstoff in 100 Vol.		
	1.	2.	3.
11 Uhr Nachts	20,583	20,496	19,297
7 Uhr Morgens, trübe	20,626	20,673	20,166
12 Uhr Mittags, trübe	20,766	20,908	20,626
4 Uhr Nachmittags, trübe	20,743	20,901	20,595

[*] 1. bezieht sich auf junge, 2. auf ältere, 3. auf alte Schoten.

Digitized by Google

Luft aus den Schoten der *Colutea arborescens.*

Tagesstunde.	Sauerstoff in 100 Vol.		
	1.	2.	3.
7 Uhr Morgens, Sonnenschein	20,844	21,086	21,139
12 Uhr Mittags, Sonnenschein	21,032	21,293	21,246
4 Uhr Nachmittags, Sonnenschein	21,246	21,176	20,676

Tagesstunde.	Kohlensäure in 100 Vol.		
	1.	2.	3.
11 Uhr Nachts	2,639	2,746	2,942
7 Uhr Morgens, trübe	2,605	2,618	2,609
12 Uhr Mittags, trübe	2,446	2,429	2,461
4 Uhr Nachmittags, trübe	2,475	2,432	2,475
7 Uhr Morgens, Sonnenschein	1,934	1,903	2,316
12 Uhr Mittags, Sonnenschein	1,762	1,419	2,106
4 Uhr Nachmittags, Sonnenschein	2,098	1,438	2,107

Luft aus hohlen Stengeln.

Pflanze.	Sauerstoff in 100 Vol.		Kohlensäure in 100 V.	
	Tags.	Nachts.	Tags.	Nachts.
Heracl. sphondyl.	19,653	—	1,408	—
Angel. archang.	19,784	20,364	1,766	2,581
Ricinus communis	16,876	18,656	2,721	3,078
Dahlia variabilis	18,119	18,823	2,881	3,133
Arundo donax	18,193	18,691	4,407	4,619
Leycesteria form.	18,703	19,137	2,267	2,879
Sonchus vulgar.	17,971	19,774	2,326	—

Ammoniakgehalt der Luft aus Stengeln.

Pflanze.	Tageszeit.	Unters. Luftmenge. cub. centim.	Platinsalmiak. Grm.
Leycest. form.	Nacht	550	0,0080
„ „	Tag	360	0,0150
Arundo donax	Nacht	330	0,0060
„ „	Tag	370	0,0085
Ricinus commun.	Nacht	1170	0,0100
„ „	Tag	1160	0,0120
Phytolacca decandr. mit Früchten	Nacht	940	0,0070
Phytolacca decandr. mit Früchten	Tag	1140	0,0155
Dieselbe mit Blüthen	Tag	940	0,0250
Mittlere Schoten der Colutea	Nacht	1650	0,0970
Mittlere Schoten der Colutea	Tag	473	0,0050

Digitized by Google

Aus diesen Versuchen ergiebt sich also zuerst im Allgemeinen, dass die in den Pflanzen eingeschlossene Luft reicher an Ammoniak und an Kohlensäure ist, als die atmosphärische Luft; zweitens, dass dieser Kohlensäuregehalt über Nacht zunimmt, überhaupt um so geringer ist, je intensiver die Beleuchtung; diess tritt natürlich bei den Stengeln weniger stark hervor, als bei den blattartigen Schoten. Dass dieses Verschwinden der Kohlensäure von einer Zersetzung derselben herrührt, zeigt die erste Versuchsreihe deutlich; dort vermehrt sich der Sauerstoff immer um eben so viel, als sich die Kohlensäure vermindert und die Summe beider Gasvolumina ist constant. Diess beweist zugleich, dass die Wand der Schoten keine atmosphär. Luft direct durchtreten lässt. Weniger lässt sich natürlich aus den Versuchen der zweiten Reihe schliessen, wo man es nicht mit dem unmittelbaren Resultate blattartiger Wirkung zu thun hat; hier vermehrt sich häufig der Sauerstoffgehalt gleichzeitig mit der Kohlensäure. (*Comptes rendus XVII. p.* 955—961.)

Cahours, über die Einwirkung des Ammoniaks und Baryts auf salicyls. Methyloxyd (Oel der *Gaultheria*).

S. 698 des vorigen Jahrgangs sind die Analysen von Cahours mitgetheilt, aus denen sich ergiebt, dass das Oel der *Gaultheria* = C_{16} H_8 O_6 d. h. salicylsaures (nicht salicyligs., wie a. a. O. steht) Methyloxyd und der Anissäure* isomerisch ist. — Es ist nun sehr merkwürdig, dass dieser Körper sich zu Ammoniak verhält wie salicylsaures Methyloxyd, indem er Salicylamid giebt, zu fixen Alkalien und Baryt aber wie Anissäure, indem er Anisol liefert.

Mengt man in einer verschlossenen Flasche salicyls. Methyloxyd mit seinen 5—6fachen Vol. gesättigten wässrigen Ammoniaks, so verschwindet das Oel in einigen Tagen vollständig. Verdampft man die bräunlichgelbe Lösung vorsichtig, so erhält man eine nadelförmige Krystallisation, sobald man etwa zur Hälfte abgeraucht hat; verdampft man bis zur Trockne, so bleibt ein bräunlicher krystallinischer Rückstand, welcher bei weiterer Erhitzung zuerst Ammoniak entwickelt, dann aber ein schwefelgelbes krystallinisches Sublimat. Letzteres ist in Aether löslich und krystallisirt daraus in gelblichweissen, stark glänzenden Blättchen, welche noch unter 100° schmelzen. Nach wiederholter Krystallisation erhält man die Substanz farblos; sie ist dann

---

* Es ergiebt sich bei dieser Gelegenheit, dass jetzt Laurent u. Cahours darüber einig sind, dass Anisöl und Estragonöl, Anissäure und Draconsäure u. s. w. identische Körper sind, und dass man als richtige Formeln (nach Aequiv.) für Anissäure C_{16} H_8 O_6, für Anisol C_{14} H_8 O_2 anzusehen habe, wonach das S. 680. ff. 1841 und S. 35 ff. 1843 Mitgetheilte zu berichtigen ist. Vergl. 1843. S. 47 und 143.

Digitized by Google

in kaltem Wasser sehr wenig, besser in heissem Wasser löslich und aus letzterer Lösung in langen Nadeln krystallisirbar; in Alkohol und Aether löst sie sich gut; sie röthet Lakmus, riecht eigenthümlich anisartig, und ist bei einiger Vorsicht unzersetzt sublimirbar. Sie besteht aus:

C	60,86	61,25	14 =	1050,0	61,31
H	5,28	5,30	7 =	87,5	5,11
N	9,95	10,09	1 =	177,0	10,22
O			4 =	400,0	23,36
				1714,5	100,00

Mit einem Ueberschusse von Basen oder Mineralsäure behandelt, giebt dieser Körper Salicylsäure und Ammoniak. Er ist also jedenfalls Salicylamid = $C_{14} H_5 O_4, NH_2$. Bei seiner Bildung tritt offenbar aus der Salicylsäure des Oels O, aus dem Ammoniak H aus, und bilden Wasser, welches mit dem Methyloxyd als Holzgeist weggeht. Dieses Salicylamid (nicht zu verwechseln mit dem Salicylimid) ist nun das dritte saure Amid (Oxaminsäure Balard's und Naphthalamid von Marignac), aber jene wurden durch Einwirkung der Hitze auf saure Ammoniaksalze zweibasischer Säuren erhalten. Endlich kommt das Salicylimid mit der Anthranilsäure überein, welche Fritzsche durch Behandlung von Indigblau mit Kali erhielt*.

Das die krystallisirte Anissäure bei Behandlung mit Kalihydrat und Baryt im Ueberschusse und in der Hitze Anisol giebt, ist bekannt. Lässt man das Oel der *Gaultheria* tropfenweis auf fein gepulverten Aetzbaryt fallen, so entwickelt sich bedeutende Wärme und es entsteht eine krystallinische Verbindung. Ist aber der Baryt in grossem Ueberschusse und man erhitzt dann stark, so geht ein Oel in die Vorlage über, welches grösstentheils in Kalilauge unlöslich ist. Mit Kali gut ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet verhält sich das Oel ganz wie Anisol, besteht auch aus:

C	77,56	77,59	14	77,77
H	7,62	7,56	8	7,40
O	14,82	14,85	2	14,83
	100,00	100,00		100,00

Es ist merkwürdig, dass Anissäure und salicyls. Methyloxyd gegen wasserhaltige Basen sich so verschieden, gegen wasserfreie aber gleich verhalten. Die Formobenzoylsäure (Mandelsäure), welche gleichfalls isomerisch ist, in dieser Beziehung zu untersuchen, wäre interessant. — Nach seiner Zusammensetzung könnte das Anisol möglicherweise der Alkohol der Benzoylreihe sein (= $C_{14} H, O, HO$); Cahours destillirte es daher mit wasserfreier Phosphorsäure. Anstatt jedoch einen Kohlenwasserstoff $C_{14} H_6$ zu liefern, ging das Anisol

* Centralblatt 1841. S. 327 und 601.

Digitized by Google

unverändert über. Dem Verf. scheint diese Thatsache ein Beweis dafür sein zu können, dass in den Alkoholen alles Wasser wirklich vorgebildet ist und das zweite bei Destillation mit Säuren entweichende Aequiv. Wasser nicht erst gebildet wird; hätte nämlich die wasserfreie Phosphorsäure in der That die Kraft, die Bildung eines Wasseräquiv. aus den Elementen hervorzurufen, so hätte diess auch bei dem, der Formel nach den Alkoholen ganz analogen Anisol geschehen müssen.

Uebrigens kündigt der Verf. an, dass das salicylsaure Aethyloxyd ebenfalls mit Basen krystallisirbare Verbindungen giebt, und dass es mit Chlor, Brom und Salpetersäure Producte liefert, die in jeder Beziehung denen gleichen, welche unter gleichen Umständen aus dem salicylsauren Methyloxyd entstehen. (*Comptes rendus XVII. p.* 43—47.)

Einwirkung der Schwefelsäure auf Cyaneisenkalium, nach Fownes.

Wird fein gepulvertes Blutlaugensalz mit seinem 8—10fachen Gew. conc. Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich zuerst unter vorübergehendem Blausäuregeruch eine weisse teigige Masse, die sich später wieder unter ausserordentlich reicher Gasentwicklung auflöst. Das Gas ist Kohlenoxydgas mit einer Spur von Ameisensäuredampf. Später tritt schweflige Säure auf und wird, wenn man nach beendigter Entwicklung des Kohlenoxydgases weiter erhitzt, immer deutlicher, während sich in steigender Menge weisse perlglänzende Schuppen abscheiden. Nach dem Erkalten kann man die Flüssigkeit von dem N. abgiessen, letztern durch Decantiren auswaschen und dann auf ein Papierfilter bringen, Sobald das Durchlaufende nicht mehr stark sauer und zusammenziehend schmeckt, wirft man Filter sammt Inhalt auf mehrfaches Fliesspapier und trocknet dann im Vacuo. Die Mutterlauge enthält Schwefelsäure, Eisenoxyd, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak.

Der neue Körper besteht aus sehr kleinen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln, verliert bei 150° nicht an Gewicht, zersetzt sich im Rothglühen unter Hinterlassung von Eisenoxyd nebst etwas schwefels. Kali, löst sich nicht in Wasser, wird aber bei längerer Berührung damit zersetzt; freie Säure verhindert diese Zersetzung; in kochendem Wasser wird der Körper sogleich rostfarbig. Alkalien zersetzen ihn unter Abscheidung von Eisenoxyd; beim Erwärmen mit kohlensauren Alkalien erhält man unter Ammoniakentwicklung tiefrothe Lösungen, aus denen bei Verdünnung mit Wasser Eisenoxyd niederfällt. Die Analyse des im Vacuo getrockneten Körpers gab folgende Resultate:

Schwefelsäure	59,0	58,7	8	58,0
Eisenoxyd	30,0	29,5	2	28,8

Digitized by Google

Kali	7,9	1	8,5
Ammoniumoxyd		1	4,7
			100,0

Hiernach wäre also der Körper $= 2\,(Fe_2\,O_3, 3\,SO_3) + \begin{cases} KO, SO_3 \\ N\,H_4O, SO_3 \end{cases}$; d. h. ein Kali-Ammoniak-Eisenalaun ohne Wasser. Der wasserfreie Eisenalaun ist der Typus einer Reihe anderer wasserfreier schwefels. Metallsalze, welche alle durch Wasser zersetzt werden. Eisenvitriol löst sich unter Entwicklung schwefliger Säure in kochender Schwefelsäure und man erhält ein weissröthliches Krystallpulver von wasserfreiem schwefels. Eisenoxyd. Auf dieselbe Art kann man das lilafarbige wasserfreie schwefels. Kupferoxyd und das hellgelbe schwefels. Nickeloxyd erhalten.

Die obige Zersetzung des Blutlaugensalzes ist klar, denn 1 Aeq. $C_2\,N_3\,Fe\,K_2 + 9\,HO$ ist $= 6\,CO + 3\,NH_3 + 2\,KaO + Fe\,O$. Ist alles Kohlenoxyd entwickelt, so oxydirt sich das Eisenoxydul unter Bildung schwefliger Säure, der Eisenalaun scheidet sich ab und der Ueberschuss der schwefelsauren Alkalien bleibt in der Mutterlauge.

Die Behandlung von Blutlaugensalz mit Vitriolöl ist als sehr wohlfeile und ergiebige Quelle eines äusserst reinen Kohlenoxydgases zu empfehlen. (*Ann. der Ch. u. Ph. XLVIII. p.* 38—43.)

Ueber die sogenannte Wermuthsäure (= Bernsteinsäure), von C. Zwenger.

Bekanntlich soll der Wermuth nach Braconnot eine eigenthümliche zerfliessliche Säure mit krystallisirbarem Ammoniaksalze enthalten. Der Verf. hat sich überzeugt, dass diese Pflanze Bernsteinsäure enthält. Um dieselbe darzustellen, fällt man das Decoct der ganzen Pflanze mit neutralem essigsaurem Blei im Ueberschusse, neutralisirt dann die Flüssigkeit fast vollständig mit Ammoniak, um den in freier Säure löslichen Niederschlag vollständig abzuscheiden; filtrirt, wäscht den Niederschlag aus, vertheilt ihn in Wasser und zersetzt ihn bei 60—70° C durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird nochmals mit essigsaurem Blei gefällt und der Niederschlag ebenso behandelt. Man verdampft nun das Filtrat, behandelt den Rückstand mit Aether, so lange dieser noch sauer wird, destillirt den Aether ab, verdünnt die rückständige braune Masse mit Wasser, wobei ein saures Harz (das sogenannte Wermuthbitter*) abgeschieden und eine gelbe Lösung erhalten wird, welche beim Abdampfen Krystalle giebt, die man am besten durch Destilla-

---

* Mein's krystall. Wermuthbitter ist jedenfalls nichts als Bernsteinsäure.

Digitized by Google

ten und durch Behandlung mit Salpetersäure reinigt. 40 Ø. trockne Wermuthpflanzen geben kaum 1 Grm. reiner Säure. Die reine Säure hat alle Eigenschaften der Bernsteinsäure, krystallisirt in farblosen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Blättchen oder Nadeln, ist sublimirbar, wird durch Chlor und Salpetersäure nicht verändert; ihr Ammoniksalz fällt Blei- und Silbersalze weiss, Eisenchlorid braunroth. Die bei 100° getrocknete Säure enthielt 40,65—40,59 C, 5,41—5,15 H (Rechnung 40,955 C und 5,053 H); das Silbersalz enthielt 69,35 Silberoxyd, 14,14 C, 1,39 H (Rechnung 69,79 AgO, 14,59 C, 1,20 H).

Die Bernsteinsäure ist in der Pflanze an Kali gebunden; behandelt man Wermuthextract direct mit Aether, so erhält man keine Bernsteinsäure; unterwirft man es aber der trocknen Destillation, so lässt sich in den Destillationsproducten Bernsteinsäure nachweisen; dies deutet auf die Gegenwart von saurem bernsteinsaurem Kali in dem Extracte. (*Annal. der Chem. u. Pharm. XLVIII. pag.* 122—125.)

Ueber die Substanz des Badeschwamms, von Croockewit.

Der Verf. ist durch seine Elementaranalysen zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Substanz des Badeschwamms wesentlich dasselbe Fibroin ist, welches nach Mulder (Centr. 1836 S. 535. 1837 S. 143 u. 328) die Hauptmasse der Seide u. der Herbstfäden bildet. Aber das Fibroin ist hier mit Jod, Schwefel und Phosphor verbunden.

Man reinigt die Schwammsubstanz, indem man die Schwämme mit einem Hammer längere Zeit klopft, dann in Stückchen zerschneidet, in einem Mörser zerstösst, durch ein Sieb allen Sand absondert, dann die Masse einige Male mit Alkohol, Aether (welche kaum etwas ausziehen) und Wasser auskocht und zuletzt noch, um den immer noch 8,72 p. c. betragenden Aschegehalt zu vermindern, bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Salzsäure auszieht, mit destill. Wasser sorgfältig auswäscht und bei 100° trocknet. — Die Schwammsubstanz löst sich in verdünnter Kalilauge, jedoch nicht ohne einige Zersetzung und Ammoniakentwicklung. Bei Neutralisation der Lösung entsteht zuweilen ein Niederschlag. Das Filtrat wird durch essigsaures Kupfer gefällt. Filtrirt man auch diesen Niederschlag ab, entfernt das überschüssige Kupfer durch Schwefelwasserstoff und sättigt die freie Säure mit Kali, so lässt sich jetzt die Flüssigkeit durch Bleizucker fällen. Filtrirt man wieder, so schlägt Ammoniak aus dem Filtrate noch ein Bleisalz nieder. — Die Schwammsubstanz löst sich wie das Fibroin der Seide in kalter Schwefelsäure mit brauner Farbe auf; Wasser und Kalilösung fällen die Lösung nicht. Auch Salpetersäure und Salzsäure wirken auflösend, Ammoniak und Essigsäure aber nicht.

Bei den Elementaranalysen wurde die Kalilauge mit Sauerstoffgas

Digitized by Google

gesättigt und die Verbrennung durch Sauerstoffgas beendigt. — Ausser den Elementaranalysen mussten aber auch die in der Substanz selbst vorhandenen Mengen von Jod, Schwefel und Phosphor bestimmt werden. — Das Jod wurde bestimmt, indem man die von Sand gereinigte, mit Wasser ausgekochte Substanz mit etwas Aetzkali vermischte und verbrannte, den Rückstand aber mit Alkohol von 30° vollständig auszog, den Alkohol verdunstete, den Rückstand in Wasser löste, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirte und dann mit neutr. salpetersaurem Palladium fällte. Der abfiltrirte, ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag wurde als Jodpalladiumhydrat berechnet. — Der Schwefel wurde bestimmt, indem man die gereinigte und mit Salzsäure ausgezogene Schwammsubstanz mit einem schwefelsäurefreien Gemenge von Salpeter und Kochsalz vorsichtig verbrannte, die Masse mit destillirtem Wasser auszog und die angesäuerte Lösung durch Chlorbaryum fällte. — Der Phosphor wurde bestimmt, indem man die auf letztere Art erhaltene angesäuerte Flüssigkeit mit einer in Salpetersäure gelösten abgewogenen Menge von Eisen und dann mit Ammoniak versetzte. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Eisenoxyd und phosphors. Eisenoxyd, aus dem sich, da das Eisenoxyd bekannt ist, die Phosphorsäure leicht berechnen lässt. — Auf diese Art erhielt man folgende Resultate*:

C	47,04	48,01	46,91	47,20	47,28				780	47,040
H	6,34	6,35	6,35	6,51	6,33				620	6,100
N		16,33				16,065			120	16,760
O									340	26,820
J							1,106	1,053	1	1,244
S							0,534	0,462	3	0,476
P							2,130	1,670	5	1,560
										100,000
Asche	8,72	3,7				2,6	5,5			

Der Verf. betrachtet hiernach die Schwammsubstanz als 20 (C_{39} H_{31} N_6 O_{17}) + J S_3 P_5. Die Formel C_{39} H_{31} N_6 O_{17} ist die von Mulder für das Fibroin der Seide gefundene. Mulder's erste Analysen gaben zu viel C, weil sie mit Sauerstoff beendigt wurden, ohne die Kalilauge mit Sauerstoffgas zu sättigen; die letzten dagegen gaben etwas zu wenig C, weil sie ohne Sauerstoff beendigt wurden. Der Rechnung nach obiger Formel gemäss musste reines Fibroin 48,64 C, 6,31 H, 17,32 N und 27,73 O enthalten. Das Fibroin ist nur durch ein Aequiv. Wasser und 1 Aeq. Sauerstoff vom Leim verschieden.

Wenn man die filtrirte dunkelbraune Lösung der Schwammsubstanz in Kalilauge mit Chlorgas behandelt, so entsteht endlich, nachdem die Flüssigkeit ihre Farbe mehrmals verändert hat und zuletzt farblos geworden ist, auch an ihrer Oberfläche einen zähen Schaum

* Auf aschefreie Substanz berechnet.

Digitized by Google

abgesondert hat, ein weisser käseartiger Niederschlag. Filtrirt man diesen ab, wäscht ihn aus, und trocknet ihn bei 30—40° vorsichtig, so kann er dann, ohne seine goldgelbe Farbe, die er bei 30° angenommen hat, weiter zu verändern, bei 110° getrocknet werden. — Es wurden 5 Chlorbestimmungen und 4 Elementaranalysen mit diesem Product vorgenommen, ohne jedoch übereinstimmende Resultate zu erlangen. Die Schwammsubstanz wird also wahrscheinlich schon durch Kalilauge je nach Concentrationsgrad und Temperatur in verschiedene und in wechselnden Mengen auftretende Producte zerlegt. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLVIII. p.* 43—56. *aus Scheikundige Onderzoekingen etc. II. p.* 1 *ff.*)

Ueber das Wirksame im Königswasser, oder die Chlorstickstoffsäure, von Baudrimont.

Schon 1831 suchte Edm. Davy zu zeigen, dass in dem Königswasser ein eigenthümliches, aus gleichen Vol. Chlor und Stickstoffoxyd zusammengesetztes Gas vorhanden sei. Die Methode jedoch, dieses Gas durch Einwirkung von Salpeters. auf geschmolzenes Chlornatrium oder Chlorkalium darzustellen, konnte dasselbe nicht frei von beigemengtem Chlor liefern. Dem Verf. ist es gelungen, aus dem Königswasser eine in der That ganz eigenthümliche gasförmige Verbindung von Stickstoff, Sauerstoff und Chlor darzustellen, deren Formel einer wasserfreien Salpetersäure gleicht, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind.

Erhitzt man 2 Gewichtstheile gewöhnliche Salpetersäure mit 3 Gewichtstheilen gewöhnlicher Salzsäure, so entwickelt sich bei + 86° ein rothes Gas, welches man durch eine stark abgekühlte Röhre leitet, um das Condensirbare abzuscheiden. Man erhält dabei die letzten Portionen des Gases frei von Salzsäure und Chlor. — Das Gas röthet trocknes Lakmuspapier nicht, aber entfärbt es allmälig; Wasser bei 0° nimmt sein 121faches Volumen davon auf und bildet damit eine hellrothe Lösung von 1,1611 spec. Gew., welche sich in luftdicht verschlossenen Gefässen selbst im directen Sonnenlichte nicht entfärbt, und alle vom Königswasser bekannten Eigenschaften hat. — Das Gas greift Gold und Platin an; gepulvertes Arsenik und Antimon verbrennen darin unter Lichtentwickelung; Phosphor wird aber selbst in der Wärme nicht angegriffen. Mit Metalloxyden giebt das Gas keine directen Verbindungen, sondern unter Concurrenz von Wasser ein Gemenge von Chlorür und salpeters. Salze, wobei stets etwas mehr als 2 Aeq. Chlorür auf 1 Aeq. Nitrat kommt; jedenfalls weil das Nitrat durch die fortgesetzte Einwirkung des Gases wieder zersetzt wird. In sehr stark erkalteten Röhren kann man das Gas zu einer dunkelrothen Flüssigkeit condensiren, welche bei — 7°,2 kocht, bei — 8° ein spec. Gew. = 1,3677 hat und deren Ausdehnungscoefficient, in

Digitized by Google

zugeschmolzenen Röhren gemessen, zwischen 0° u. + 6° = 0,0020091, zwischen + 6° und + 18° = 0,0035648 ist. Bringt man die Flüssigkeit in ein Rohr von 12 Millim. innerer Weite, in welchem sich ein zweites von 3,25 Millim. äusserer und 1,20 Millim. innerer Weite befindet, so ist die Differenz beider Flüssigkeitsniveaus bei + 6°,8 = 5 Millim. Die Flüssigkeit greift die Metalle an; mit auf nassem Wege reducirtem Silberpulver explodirt sie; von Phosphor dunstet sie unverändert ab. — Das spec. Gew. des Gases ist = 2,49.

Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

N	1	=	175	12,6
O	3	=	300	22,4
Cl	2	=	885	65,0
			1360	100,0

Der Verf. nennt den Körper *acide chloraxotique*, obgleich er eigentlich keine Säure ist, da er ohne Zersetzung die Basen nicht zu sättigen vermag. 1 Aeq. Chlorstickstoffsäure entspricht. 6 Vol. Dampf. (*Comptes rendus. XVII. p.* 1171—1173.)

Kleinere Mittheilungen.

Kohlensaures Natron zur Kaffeebereitung. Pleischl giebt aus eigner Erfahrung an, dass das Infusum des gebrannten Kaffees weit wohlschmeckender und concentrirter werde, und dass man also aus demselben Quantum Kaffee eine viel grössere Menge Getränk bereiten könne, wenn man zum Aufgiessen des im Filtrirsack enthaltenen Kaffees ein kochendes Wasser anwende, dem per Tasse ½ Gran verwittertes (1 Gr. krystallisirtes) kohlensaures Natron (per Loth Kaffee 1¼ Gr. verwittertes, 2½ Gr. krystall.) zugesetzt worden sind. (*Med. Jahrb. des öst. St.* 1843. *October. p.* 23—30.)

Neues narkotinfreies Opiumpräparat: Nach T. und H. Smith soll man Opium mit so viel Wasser übergiessen, dass es gerade bedeckt wird, 24 St. maceriren, unter starker Pressung abseihen und diese Operation 7mal wiederholen. Alle vereinigten wässrigen Auszüge werden im Wasserbade zur weichen Extractconsistenz abgedampft, aus dem erhaltenen Extracte durch W. alles Lösliche ausgezogen, die Lösung wieder abgedampft und der Rückstand wiederholt mit Aether behandelt, bis dieser nichts mehr aufnimmt. Darauf entfernt man den Aether aus dem Rückstande durch Erwärmung, und zieht das narkotinfreie Extract mit Alkohol aus, bis dieser nichts mehr aufnimmt. Die alkoholischen Auszüge werden abdestillirt, der Rückstand in kaltem destill. Wasser aufgenommen, filtrirt und drei Wochen hingestellt. Nach dieser Zeit wird der gebildete Absatz abfiltrirt, die Flüssigkeit so weit abgeraucht, dass sie das Dreifache des angewendeten Opiums beträgt, wieder filtrirt und durch Zusatz eines Gemenges von 2 Th. Alkohol und 1 Th. dest. Wasser auf das Vierfache des angewendeten Opiums gebracht. — Diese Lösung hält sich lange unverändert, sie hat einen bitterlichen, aber durchaus nicht ekelhaften Ge-

Digitized by Google

schmack, lässt sich mit Wasser ohne Trübung vermischen. (*Edinb. monthl. J. of med. Sc. durch Gaz. des hopit.* 1843. *No.* 136.)

Nachweisung des Sublimats bei Vergiftungen geschieht nach FRAMPTON am besten dadurch, dass man die verdächtige Substanz mit Salzsäure längere Zeit kocht, zu der Flüssigkeit einige Gran reines, auf nassem Wege erhaltenes, fein zertheiltes Silber bringt und damit 1—2 Stunden kocht. Man lässt dann absetzen, giesst klar ab und bringt den mit Aetzkalilauge wohl ausgekochten, mit Aetzammoniak abgewaschenen und getrockneten Niederschlag — der ausser dem Silber das etwa vorhanden gewesene Quecksilber enthält — in eine Glasröhre, wo man ihn erhitzt. War Quecksilber vorhanden, so wird sich im kälteren Theile der Röhre ein Ring kleiner Quecksilberkügelchen bilden. — Diese Methode ist nach dem Verf. weit empfindlicher, als Zinnchlorür oder die Smithsonsche Säule; man kann dadurch bis $^1/_{180000}$ Sublimat in einer Flüssigkeit nachweisen. Die Anwesenheit organischer Substanzen kann das Resultat hier gar nicht verändern, da das Silber nichts Organisches mitfällt. Uebrigens erfordert die Methode verhältnissmässig am wenigsten Zeit und Umstände bei der Ausführung. (*Lond. medic. Gaz.* 1843—44. *Vol. I. p.* 78—80.)

Chlorstickstoffbildung bei Bereitung flüssigen Chlorzinns. BECHSTEIN hat bei der Bereitung von flüssigem Chlorzinn dadurch, dass er Chlorgas in eine concentrirte Lösung gewöhnlichen ammoniakhaltigen Zinnsalzes leitete, zweimal eine ausserordentlich starke Explosion beobachtet. DOBEREINER erklärt dieselbe durch Bildung von Chlorstickstoff, die allemal Statt finde, wenn das ammoniakhaltige Zinnsalz mit mehr Chlorgas behandelt wird, als zu Ueberführung des Zinnchlorürs in Zinnchlorid nöthig ist. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 288.)

Reduction des Calomels durch Jalappenpulver. SCHACHT hat stets die Beobachtung gemacht, dass die aus Calomel und Jalappe gemischten Laxirpulver der Schiffsapotheken, wenn sie von einer Reise nach Südamerika zurückkamen, sich zusammengeballt und dabei so verändert hatten, dass metallische Quecksilberkügelchen deutlich zu unterscheiden waren. Er sieht die Ursache in einer Verderbniss des Jalappenpulvers durch Pilzbildung. WACKENRODER, welcher in einer solchen Bildung von Fadenpilzen überhaupt die Ursache des Zusammenballens vegetabilischer Pulver bei nachlässiger Aufbewahrung erblickt, bestätigt diese Fadenpilzbildung durch mikroskopische Untersuchung der fraglichen Pulver. Der wässrige weingelbe Auszug des Pulvers reagirte schwach sauer, enthielt aber kein lösliches Quecksilbersalz. Auch durch Digestion mit Salzsäure liess sich kein Quecksilber ausziehen. Dagegen liess sich leicht metallisches Quecksilber und unzersetztes Calomel abscheiden. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 289—293.)

Usnin: KNOP hat durch Ausziehen der *Usnea florida* mit Aether einen eigenthümlichen, in feinen schwefelgelben Prismen krystallisirenden, bei 200° schmelzenden, nicht flüchtigen, in Wasser unlöslichen, stickstofffreien Körper dargestellt. (*Arch. der Pharm. XXXIV. p.* 272.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Pharmaceutisches Institut zu Dresden.

Zu Ostern dieses Jahres beginnt in unserm Institut wieder ein neuer Cursus. Die Herren Pharmaceuten, welche daran Theil nehmen wollen, werden ersucht, sich bei den Unterzeichneten baldigst zu melden.

Zugleich bemerken wir, um Missverständnisse zu vermeiden, dass sowohl zu Ostern, als auch zu Michaelis neue Mitglieder in das Institut eintreten können.

Dr. Fr. Holl. **Dr. O. R. Abendroth.**

Im Verlage von **Leopold Voss** in **Leipzig** erschienen:

Lehrbuch der Zootomie.

Anatomische Charakteristik der Thierklassen, als Einleitung in das Studium der Zoologie, vergleichenden Anatomie und Physiologie mit Hinweisung auf die Icones zootomicae

von

Rud. Wagner.

Zweite völlig umgearbeitete Auflage des Lehrbuchs der vergleichenden Anatomie.

1ste Lieferung. gr. 8. 1843. 1 Rthlr.

(Das Werk erscheint in 3 Lieferungen bis vor Ende 1844.)

Der Verleger (**Leopold Voss** in **Leipzig**) von folgendem wichtigen und äusserst schön ausgestatteten Werke:

J. L. C. Gravenhorst,

DELICIAE

MUSEI ZOOLOGICI VRATISLAVIENSIS.

Etiam s. t.: Reptilia musei zoologici Vratislaviensis. Fasc. I cont. Chelonios et Batrachia. Acced. tabb. aen. pictae XVII fol. 1829. 24 Rthlr., ist in den Stand gesetzt, eine Anzahl Exemplar zu 8 Rthlr. zu verkaufen.

Ein junger Apotheker wünscht eine Apotheke in den Grossherzogl. oder Herzogl. Sächs. Ländern zu administriren oder zu pachten. Portofreie Briefe, bezeichnet **B. A. E.** besorgt die Expedition des pharm. Centralbl.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

31. Jan. 1844. № 5.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber das Schwefelcyan-Bisulfhydrat oder Zweifach-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan, von ZEISE. — Ueber den Bebeerubaum des indischen Guiana, die Bebeerurinde und ihre Bestandtheile, von DOUGLAS MACLAGAN. — Ueber die Gallensäure, von THEYER und SCHLOSSER.

KL. MITTH. Darstellung des milchsauren Eisenoxyduls, nach WOEHLER. — Veratrinsalbe und essigsaures Veratrin. — Jodschwefelsäure oder Schwefel-Biacijodid, nach BERZELIUS. — *Linimentum vermifugum.*

Ueber das Schwefelcyan-Bisulfhydrat oder Zweifach-Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan, von ZEISE *.

Der in Rede stehende Körper, welcher von allen jetzt bekannten Schwefelcyanverbindungen bestimmt verschieden ist, bildet sich bei Behandlung des Ammoniumsulfocyanhydrats mit Eisenoxydsalzen und Salzsäure, oder auch mit Chlorwasser. Man löst das reine Ammo-

* Es wird hier der Ort sein, zu bemerken, dass BERZELIUS in der fünften Auflage seines Lehrbuchs für die Schwefelcyanverbindungen, unter Benuzzung seines Satzes, dass kohlenstickstoffige Radikale (z. B. Mellan) in an endigende, kohlenwasserstoffstickstoffige Radikale dagegen (z. B. Lithen in der Harnsäure, Inden im Indigblau) in en und die quaternären Radikale in eau endigende Namen erhalten sollen, folgende Namen eingeführt hat: Das Schwefelcyan C_2NS_2 heisst Rhodan; die Schwefelblausäure $C_2NS_2 + H$ Rhodanwasserstoffsäure; das hypothetische Ueberschwefelcyan C_2NS_3 Völckels heisst Xanthan und die Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure $C_2NS_3 + H$ Xanthanwasserstoffsäure. Von den beiden durch Vereinigung von Cyan mit Schwefelwasserstoff entstehenden Körpern heisst der rothe $C_2NHS_2 + H$ Rubeanwasserstoffsäure, der gelbe aber, vielleicht $C_4H_2N_2S_2 + H$, Flavanwasserstoffsäure. Dem früher sogenannten Schwefelcyan, durch PARNELL und VOELCKEL = $C_8H_2N_4S_8O$ gefunden, ist noch kein Name ertheilt worden. — Wenn man nach ZEISE einen mit Ammoniakgas gesättigten wasserfreien Alkohol mit 0,4 seines ersten Volums absolut. Alkohol und 0,16

Digitized by Google

niumsulfocyanhydrat in 5—6 Theilen Wasser auf und setzt sogleich unter Umschütteln allmälig Chlorwasser zu. Es bilden sich krystallinische glänzende Flocken, welche man absetzen lässt und durch Decantiren und Filtriren trennt. Man wäscht sie mit Wasser aus, bis das Waschwasser Lakmus nur noch wenig röthet und mit Eisenoxydsalzen keine rothe Färbung mehr giebt, und trocknet dann im Vacuum über Schwefelsäure. Setzt man zu viel Chlorwasser zu oder mengt es nicht gehörig, so mischt sich der Verbindung abgeschiedener Schwefel bei. Man fällt daher am besten nur die Hälfte von dem aus, was sich erlangen liesse. Aus zu verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung zu langsam und unvollständig; zu langes Auswaschen wirkt zersetzend. — Rein und frich bereitet ist der Körper farb- und geruchlos, mit der Zeit riecht er schwach nach Schwefelwasserstoff. Die Analysen des im Vacuo getrockneten Körpers, bei denen der Schwefel dadurch bestimmt wurde, dass man die Substanz mit schwefelsäurefreiem kohlens. Natron, chlorsaurem Kali und Kupferoxyd in einer Glasröhre zum völligen Durchglühen erhitzte und dann in der verbrannten Masse die Schwefelsäure ermittelte, gaben folgende Resultate (Stickstoff nach Varrentrapp und Will):

C	12,425	12,241	12,231	2	12,988
H	2,231	2,021	2,255	2	2,161
N	14,546	13,177		1	15,220
S	71,688	70,660	72,714	4	69,670
					100,000

Diess kann nun entweder $C_2\ S_4 + NH_2$ (Carbosulfamid) oder $C_2\ NS_2 + 2\ HS$ (Schwefelcyan-Bisulfhydrat) sein. Folgende Versuche entscheiden für die letztere Betrachtungsweise: Mit in Wasser vertheiltem Bleioxyd in der Wärme behandelt liefert die

---

desselben Volumens Schwefelkohlenstoff versetzt, und die verschlossene Flasche bei + 15° stehen lässt, so scheidet sich erst eine krystallinische Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium ab. Seiht man die Flüssigkeit dann durch Leinen und kühlt sie in einer verschlossenen Flasche allmälig auf 0° ab, so schiesst eine zweite krystallinische Verbindung (Ammoniumsulfocyanhydrat = $C_2\ N_2\ S_2\ H_5$) an, welche man mit eiskaltem Alkohol auswäscht, zwischen Löschpapier presst, in 3 Th. Wasser auflöst, mit verdünnter Salzsäure und dann mit vielem Wasser auf einmal vermischt. Dabei fällt ein farbloses Oel zu Boden, welches sich durch Wasser schnell zersetzt, mit Basen in Berührung gebracht aber Verbindungen von der Form $C_2H\ NS_2 + R\ S$ giebt, die sich jedoch auch nur in wasserfreiem Alkohol halten können. Zeise nennt das Oel Schwefelcyan-Schwefelwasserstoff; Berzelius betrachtet es als eine Verbindung des Urensulfids C_2HNS_2 mit Schwefelwasserstoff. Uren ist bekanntlich nach Berzelius das hypothetische Radikal, dessen Oxyd C_2HNO_2 im Harnstoff mit Ammoniak verbunden ist. Die Cyanursäure erhält den Namen Cyanurensäure, die Oxalursäure aber wird zur Anebensäure. D. Red.

Digitized by Google

Substanz Schwefelblei und Schwefelcyanblei. In alkoholischer Kalilösung löst sich der Körper fast ganz auf; aus der Lösung fällt Aether Schwefelcyankalium; das Ungelöste ist Schwefelkalium, gemengt mit etwas Schwefel und unzersetzter Substanz.

Das Schwefelcyanbisulfhydrat ist nur in sehr geringer Menge in Wasser auflöslich. Frisch dargestellt und mit kaltem Wasser angerührt giebt es durchaus keine Farbenveränderung, wenn Eisenchlorid hinzukommt; erwärmt man aber dann das Gemenge, so färbt es sich bald lebhaft blutroth. Bei einem Versuche, wo es mit 20 bis 30 Th. Wasser destillirt wurde, bis ungefähr $^1/_3$ von der Flüssigkeit übergegangen war, erhielt Z. ein Destillat, welches nur eine sehr geringe Menge Schwefelwasserstoff verrieth, aber unter der wässrigen Flüssigkeit fanden sich Tropfen von Schwefelkohlenstoff. Der Rückstand bestand aus einem festen Körper und einer Flüssigkeit, welche jetzt sehr sauer war und Schwefelcyanwasserstoff enthielt; mit Kalilauge erwärmt gab sie etwas Ammoniak; Schwefelwasserstoff enthielt sie nur unbedeutend. Der feste Körper hatte das Ansehen von Schwefel. Die Bildung von Schwefelcyanwasserstoff bei der Behandlung des Schwefelcyanbisulfhydrats mit Wasser tritt nur beim Siedepunkte des Wassers ein.

Von wasserfreiem Alkohol wird das Schwefelcyanbisulfhydrat bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufgelöst; denn setzt man zu einer frisch bereiteten Auflösung Wasser, so bekommt man eine stark getrübte Flüssigkeit, die mit schwefelsaurem Eisenoxyd nicht die rothe Farbe hervorbringt. Erwärmt man aber die Auflösung bis zum Sieden, so krystallisirt nachher in der Ruhe Schwefel aus, und dann reagirt die Flüssigkeit stark auf Schwefelcyanwasserstoff.

Noch reichlicher ist das Schwefelcyanbisulfhydrat in Aether auflöslich, und nach der Verdampfung krystallisirt es daraus in ziemlich grossen Schuppen. Die Auflösung färbt Lakmuspapier nach der Verdampfung stark roth.

In noch grösserer Menge wird es von Aceton aufgelöst und die Auflösung verhält sich gegen Lakmuspapier wie die Auflösung in Aether; auch liefert sie dasselbe durch Verdunstung krystallisirt und in noch grösseren Schuppen; aber beim Stehen der Auflösung wird etwas von dem Aufgelösten zerstört, so dass mit schwefelsaurem Eisenoxyd die Reaction auf Schwefelcyanwasserstoff erhalten wird.

Von einer wässrigen Kaliauflösung wird das Schwefelcyanbisulfhydrat beim Erwärmen zu einer braungelben Flüssigkeit aufgelöst, die sich wie ein Gemenge von Schwefelcyankalium und Schwefelkalium verhält. Beim Kochen dieser Flüssigkeit entwickelt sich ein wenig Ammoniak.

Schwefelsäure oder Salzsäure wirken nicht bedeutend auf das Schwefelcyanbisulfhydrat.

Wird es in einer Retorte, die mit Vorlage und einem Ableitungsrohr verbunden ist, im Oelbade einer steigenden Wärme ausgesetzt,

Digitized by Google

so fängt es an sich zu zersetzen, wenn das Bad + 125° erreicht hat. Dabei geht, unter Entwickelung einer höchst geringen Menge von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff über. Die Entwickelung von Schwefelwasserstoff dauert fort, bis die Temperatur ungefähr auf + 180° gestiegen ist, wo zugleich ein wenig von einem gelbweissen Sublimat zum Vorschein gekommen ist. Der Rückstand ist dann eine zusammengeschmolzene Masse, die zum Theil eine braungelbe und zum Theil eine hellgelbe Farbe hat. Wendet man dann offenes und stärkeres Feuer an, so kommt Schwefelammonium in grosser Menge hervor, in dem Retortenhalse setzt sich eine grosse Menge von einem Sublimat an, von dem wenig Schwefel und der Rest Ammonium-Sulfocarbonat ist. Während dieser letzten Periode scheidet sich eine grauschwarze Masse aus, die einer ziemlich starken Hitze widersteht, so dass selbst nach schwachem Glühen der Retorte noch etwas davon zurückbleibt. Eine Entwickelung von Stickgas konnte Z. dabei nicht beobachten.

Bringt man das Schwefelcyanbisulfhydrat in eine Spiritusflamme, so brennt Schwefel mit einer blauen Flamme davon weg, unter Ausscheidung eines braunschwarzen Körpers, der erst in stärkerer Hitze verschwindet.

Bei der Bildung dieses Körpers scheinen also 2 Aequiv. Ammoniumsulfocyanhydrat = 2 (C_2 NS_2 H + NH_4 S) zu zerfallen in Salmiak NH_4 Cl, Schwefelcyanammonium C_2 NS_2, NH_4 und Schwefelcyanbisulfhydrat C_2 NS_2, H_2 S_2. Die saure Reaction der Flüssigkeit kann von Zersetzung des Salmiaks oder einestheils der gebildeten Verbindung herrühren. Bei der Bildung durch Eisenoxydsalze und freie Säuren entsteht statt Chlorammonium Ammoniumoxyd, welches sich mit der Säure vereinigt. (*Annal. der Chem. und Pharm. XLVIII. p.* 95—106.)

Ueber den Bebeerubaum des indischen Guiana, die Bebeerurinde und ihre Bestandtheile, von Douglas Maclagan.

Die ersten Nachrichten über die Bebeerurinde und ihre Anwendung als Fiebermittel, worin schon eines Alkaloidgehalts gedacht wird, gab 1834 der Flottenwundarzt Rodie. Vor drei Jahren erhielt der Verf. aus Demerara die ersten Proben der Rinde. Neuerdings ist der Verf. durch grössere Sendungen aus verschiedenen Quellen zu ausführlichen Versuchen in den Stand gesetzt worden.

Die Rinde kommt in grossen, flachen Stücken von einem bis zwei Fuss Länge und zwei bis sechs Zoll Breite vor. Sie ist etwa vier Linien dick, hart und rauhen, faserigen Bruchs. Sie besitzt eine dunkel zimmtbraune Farbe; der innere Theil der Rinde ist ziemlich zart, der äussere mit einer graubraunen zersplitterten Epidermis bedeckt. Sie besitzt kein Aroma oder nur wenig, keinen scharfen oder beis-

Digitized by Google

senden, aber einen lange anhaltend bitteren und zusammenziehenden Geschmack.

Die (wahrscheinlich unreife) Frucht, welche dem Verf. zugesendet wurde, ist eine eiförmige Nuss mit schwacher Eindrückung. Das Pericarpium ist graubraun und eine halbe Linie dick, es ist spröde und aussen ziemlich rauh, ausser rings um den Punkt, wo es mit dem Stiele verbunden ist; hier ist es zart und war wahrscheinlich in den Kelch eingesenkt. Die Cotyledonen sind flach erhaben und von der Grösse und Gestalt einer Wallnuss. Die Schnittfläche derselben ist schwachgelb und wird an der Luft schnell braun. Der Saft hatte eine saure Reaction und war ausserordentlich bitter.

Die Pflanze, welche diese Producte liefert, ist immer noch unbekannt. Sie ist in Demerara unter dem indianischen Namen Bebeeru bekannt, während sie von den holländischen Ansiedlern Sipeeri genannt wird, unter welchem Namen sie auch, wie Dr. Watt berichtet, von Schomburg gekannt sein soll.

Das Holz des Baumes ist Holzhändlern unter dem Namen Greenheart (Grünherz) wohlbekannt. Dass dieses Holz dem Baume angehört, welcher die Bebeerurinde liefert, kann nicht bezweifelt werden, denn M. erhielt von Greenock Proben dieses Holzes, woran die Rinde noch festsass. Das Ansehen des Holzes rechtfertigt den englischen Namen. Es hat eine schwach gelblich grüne Farbe, ist hart und schwerer als Wasser; seine Dichtigkeit ist, wenn die Poren mit Luft angefüllt sind, 1,080. Es lässt sich leicht poliren, ist dauerhaft und zum Bau von Schiffen und Dockthoren u. s. w. wohl geeignet; allein es ist schwierig zu bearbeiten und zersplittert leicht, wenn Bolzen durchgetrieben werden sollen.

Der Gebrauch des Holzes und das Ansehen der Rinde bezeichnen die Pflanze als einen grossen Baum. Rodie beschreibt ihn als „eine herrliche Varietät des Lorbeers.“ M. sandte einige Exemplare der Frucht an William Hooker und Dr. Lindley, welche ihn beide für eine lorbeerartige Pflanze erklärten. Der letztere betrachtete ihn als zum Genus *Ocotea* gehörig. Schomburg, welcher eine verwelkte Blüthe desselben sah, zählt ihn ebenfalls zu den Laurineen; nach seiner Meinung hat er einige Verwandtschaft zu dem Genus *Persea*.

Rodie will früher aus der Rinde das schwefelsaure Salz eines eigenthümlichen Alkaloids dargestellt haben, und hat auch Proben davon nach London geschickt. Der Verf. sah die Auflösung; sie war noch mit fremden Stoffen verunreinigt. Dr. Blair zu Georgstown in Demerara hat aus den Samen eine krystallinische Substanz erhalten, die aber der Verf. nur für Gyps mit anhängender organischer Substanz erkannte.

Der Verf. zog die Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus; beim Abdampfen des Decocts und Erkaltenlassen setzte sich eine hellbraune gerbstoffartige Substanz und Gyps ab. Filtrirt man und fällt das Hydrat mit Ammoniak, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, wobei er fast schwarz wird, trocknet ihn, suspendirt ihn dann in Wasser, setzt Schwefelsäure in geringem Ueber-

Digitized by Google

schusse zu und behandelt die Flüssigkeit mit Thierkohle, so erhält man eine stark bittere, hellgelbe Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak das Alkaloid als ein selbst beim Waschen und Trocknen fast weiss bleibendes Hydrat fällte. Dieses Hydrat löst sich mit Zurücklassung weniger Flocken mit oraniengelber Farbe in Alkohol auf; die Lösung reagirt alkalisch und schmeckt intensiv bitter, beim Verdampfen giebt sie eine harzartige, stellenweis hellgelb und braun gefärbte Masse, welche durch wasser- und alkoholfreien Aether in eine, den grössten Theil bildende, lösliche, und eine unlösliche Substanz getrennt wird. Die ätherische Lösung giebt beim Verdampfen ein alkalisches Harz, welches auch nach Wiederauflösung in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle nur als amorphes canariengelbes Pulver, oder in dünnen und durchsichtigen gelben Schichten erhalten werden kann. Das in Aether Ungelöste stellt sich, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt, unter der Form rothbrauner, glänzender, alkalischer Schuppen dar. Der Verf. nennt das in Aether lösliche Alkaloid **Bebeerin**, das in Aether unlösliche **Sipeerin**.

Dieselben Resultate erhielt M. auf einem anderen Wege, der etwas schneller zum Ziele führt, aber weniger ökonomisch ist. Man behandelt den ursprünglichen grauen Niederschlag mit Wasser, dem etwa 6 bis 7 pCt. kaustischen Kalis zugesetzt sind; es bildet sich eine tief oranienrothe Flüssigkeit und die grössere Menge der Basen bleibt im Hydratzustande beinahe weiss zurück. Man braucht nur noch in Alkohol zu lösen und auf die beschriebene Weise mit wasserfreiem Aether zu behandeln. Eine grosse Menge der alkalischen Materien bleibt hierbei mit dem Gerbstoff in der Kalilauge aufgelöst, kann jedoch, wiewohl unrein, durch Zusatz von Salmiak zur Flüssigkeit, wieder gewonnen werden.

Durchaus ähnliche Resultate wurden mit dem Samen erhalten, nur musste die Methode des Ausziehens etwas modificirt werden. Da der Samen Stärke enthält, so wird kaltes Wasser zur Erschöpfung desselben angewendet. Sie gelingt am besten durch Coliren; der Same muss zu dem Ende nur grob zerstossen sein, weil sich sonst leicht eine dichte Schichte von stärkehaltiger Materie über dem Tuche ausbreitet, welche der Flüssigkeit den Durchgang versperrt. Man colirt so lange, bis das ablaufende Wasser nicht mehr bitter schmeckt. Alsdann concentrirt man die Flüssigkeit, wobei sich eine Quantität vegetabilischen Albumins, und eine beträchtliche Menge Gerbstoffs ausscheidet, begleitet von einer eigenthümlichen, rothbraunen Substanz, welche mit fetter Materie verbunden ist. Die kaltgewordene filtrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, wodurch ein Niederschlag von blassröthlicher Farbe entsteht, der sich beim Trocknen bräunt. Um die Basen zu erhalten, behandelt man diesen Niederschlag, so lange er noch feucht ist, mit Kalilauge, dann mit Alkohol und Aether auf die oben beschriebene Weise.

Auf folgende Weise gelang es, aus den Samen auch eine organische Säure darzustellen. Zu der concentrirten Mutterlauge, aus welcher, bei der Behandlung des Samens, die Basen sich ausge-

Digitized by Google

schieden hatten, wurde salpetersaurer Baryt gesetzt. Es fiel ein reichlicher schmutziger Niederschlag, von welchem die braune Flüssigkeit mit kaltem Wasser abgespült wurde. Er wurde alsdann in siedendem destillirtem Wasser gelöst und bis zum Erscheinen eines Krystallhäutchens auf der Oberfläche abgedampft. Man gewinnt die Krystalle am leichtesten, wenn man sie in dem Maasse, als sie sich bilden, abschöpft; nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren wird ein beinahe farbloses Salz erhalten. Dieses kann auf die gewöhnliche Weise mit Schwefelsäure zersetzt werden. Darstellung eines Bleisalzes durch doppelte Zersetzung mit essigsaurem Bleioxyd und Zerlegung des gebildeten Niederschlags durch Schwefelwasserstoffsäure ist jedoch vorzuziehen. Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit wird zur Consistenz eines Syrups abgedampft und dann zum Krystallisiren über Schwefelsäure gestellt. Man gewinnt auf diese Art die Säure noch nicht ganz rein, sie ist gewöhnlich noch bräunlich gefärbt; durch Auflösen in Aether und nochmaliges Abdampfen im leeren Raume erhält man sie reiner. Es gelang M., sie in kleiner Menge in Gestalt einer weissen, krystallinischen Masse von Wachsglanz zu erhalten. Die Darstellung ging jedoch nicht immer gleich gut von Statten. Da die Charaktere dieser Säure mit keinen der bis jetzt bekannten übereinstimmen, so hat M. sie Bebeerinsäure genannt.

Die Eigenschaften der verschiedenen Substanzen mögen nun noch kurz im Einzelnen betrachtet werden.

Bebeerin. Es ist durchaus nicht krystallinisch. Die alkoholische Lösung besitzt eine stark alkalische Reaction auf geröthetes Lakmuspapier. Sein Geschmack ist stark und nachhaltig bitter, mit einem geringen, harzartigen Beigeschmack; ein entsprechender Geruch entwickelt sich, wenn man es in schwefelsäurehaltigem Wasser auflöst. Dieser scheint der Substanz eigenthümlich anzugehören. Bebeerin löst sich in seinem fünffachen Gewicht absoluten Alkohols, auch Weingeist löst es mit grosser Leichtigkeit. Aether nimmt den 13ten Theil seines Gewichtes auf. Wasser löst es nur in sehr geringer Menge auf, von siedendem werden 1766, von kaltem 6650 Theile erfordert.

Bei der Analyse des bei 116° getrockneten schwefelsauren Salzes ergab sich, dass es in 100 Th. besteht aus 86,39 Th. Bebeerin und 13,61 Schwefelsäure, woraus sich, vorausgesetzt, dass das Salz gleiche Atome der Bestandtheile enthält, das Atomgewicht der Base zu 254,536 (H = 1) oder 3181,19 (O = 100) berechnet.

Bei einem zweiten Versuche absorbirten 0,1995 trocknen Bebeerins 0,0295 trocknen Chlorwasserstoffsäuregases, was für 100 Th. 87,56 Th. Bebeerin und 12,44 Th. Chlorwasserstoffsäure entspricht. Das aus diesen Versuchszahlen abgeleitete Atomgewicht ist 256,506 oder 3203,47.

Die Verbindung von Salzsäuregas und Bebeerin erfolgt sehr schnell und ohne Schmelzung. Das auf diese Weise gebildete Salz löst sich mit gelber Farbe im Wasser. Beim Abdampfen erhält man es in Gestalt gelber, durchsichtiger Schuppen. Eben so löslich ist das schwefelsaure Salz, es hat eine hellgelbe Farbe und ein glänzen-

Digitized by Google

des Ansehen, wie die Salzsäureverbindung; beide sind stark und nachhaltig bitter mit adstringirendem Beigeschmack. M. hat auch ein essigsaures Salz dargestellt von demselben Ansehen, wie die übrigen.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Bebeerin ist eigenthümlich. M. fand, dass durch Zusatz von Salpetersäure zu einer kalten, verdünnten Auflösung von Bebeerin in Schwefelsäure, der grössere Theil der Basis in einem veränderten Zustande niedergeschlagen wurde. Noch mehr wird es verändert, wenn man es mit verdünnter Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Auf diese Weise wird es vollständig unter Entwicklung von salpetriger Säure in eine gelbe, pulverförmige Substanz verwandelt, welche sich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst, und der Picrinsalpetersäure gleicht.

Sipeerin. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdampfen eine dunkelrothbraune, durchsichtige, harzartige Masse, welche beim Ablösen von der Schale dünne Schuppen bildet, ohne das geringste Zeichen von Krystallisation. Sie löst sich leicht in Alkohol und Weingeist, sehr wenig in Wasser. Diese Basis verbindet sich mit den Säuren und neutralisirt sie: es entstehen Salze von olivenbrauner Farbe, welche sich, wie die Bebeerinsalze, in dünnen, glänzenden Schuppen von der Schale lösen, die man für Krystalle halten könnte.

Bebeerinsäure. Die reine Säure ist weiss und krystallinisch. Sie zerfliesst sehr schnell zu einer syrupartigen Flüssigkeit, besonders in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre. Bei 150° schmilzt sie und einige Grade über 200° sublimirt sie dem Anschein nach unverändert und verdichtet sich in nadelförmigen Büscheln. Baryt-, Kalk- und Bittererdesalz sind nur wenig in Wasser löslich; Kali und Natronsalz sind zerfliesslich und auflöslich in rectificirtem Weingeist, das Bleisalz löst sich selbst in siedendem Wasser nur wenig auf.

Der Gerbstoff der Bebeerurinde gleicht seinen allgemeinen Charakteren nach in hohem Grade derjenigen Abart, welche in der Chinarinde vorkommt. Mit Eisenoxydsalzen nimmt er eine grüne Farbe an. Durch Liegen an der Luft wird er nur langsam verändert und in Wasser löslich; es bildet sich hierbei ein Niederschlag, der die Eigenschaften des Chinaroths besitzt.

Ausser diesen wichtigeren Bestandtheilen enthält die Rinde eine braune, harzartige Materie, Gummi, Holzfaser und eine grosse Menge von Kalksalzen. In der Rinde wurde keine Stärke gefunden.

Der Same enthält ein wenig Zucker, eine reichliche Menge Stärke, ferner eine rothe, fette Materie, welche, hartnäckig an den gefällten Basen haftend, denselben einen Stich ins Rothe giebt.

Die Zusammensetzung der Rinde und des Samens ergiebt sich aus folgender Analyse:

	Rinde.	Same *.
Basen (nicht ganz rein)	2,56	2,20
Gerbstoff und harzartige Materie	2,53	4,04

* Der Same war während des Aufbewahrens stark getrocknet.

Digitized by Google

	Rinde.	Same.
Lösliche Materie (Gummi, Zucker und Salze)	4,34	9,40
Stärke		53,51
Holzfaser und vegetabil. Albumin	62,92	11,24
Asche (hauptsächlich Kalksalze)	7,13	0,31
Wasser	14,07	18,13
Verlust	6,45	1,17
	100,00	100,00

Nach den Beobachtungen von Rodie ist das schwefelsaure Bebeerin ein äusserst wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber.

Die Versuche des Verf. hatten auch vorzugsweise die Absicht, durch angemessene Abänderung der für Darstellung des schwefelsauren Chinins empfohlenen Methoden die schwefels. Salze der beiden Alkaloide ziemlich rein darzustellen. Diess ist ihm gelungen; doch betrug die Ausbeute höchstens 2½ Unzen des gemischten Salzes aus 10 *℔.* Rinde. Es geht aber noch viel in den Mutterlaugen verloren, was bei vervollkommnetem Verfahren erhalten werden kann. — Da der Baum in Guiana häufig ist, bis jetzt nur des Holzes wegen, also unter Verwüstung der Rinde, gefällt wurde, so würde wohl das Pfund der Rinde in England für höchstens 1 Sh. zu haben sein; danach würde man die Unze der gemischten schwefelsauren Salze für 6 Sh. liefern können, welcher Preis sich jedenfalls noch vermindern wird. Die Unze schwefelsaures Chinin kostet aber unter den günstigsten Umständen 7½ Sh., unter ungünstigen bis 12 Sh.

Einige vom Verf. und Dr. Watt in derselben Gabe wie schwefelsaures Chinin angestellte therapeutische Versuche bestätigten die antifebrile Kraft der Bebeerualkaloide. — Das vor einiger Zeit unter dem Namen „*Warburgs vegetable fever drops*“ ausgebotene Geheimmittel gegen Fieber ist nach dem Verf. ein Präparat des Bebeerubaums, wahrscheinlich eine Tinctur des Samens, welche wenig Alkaloid, aber viel gelben Farbstoff u. s. w. enthält. Verdampft man die Tinctur, behandelt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und fällt die Lösung durch Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, aus dem sich durch Aether Bebeerin ausziehen lässt. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. p.* 106—121.)

Ueber die Gallensäure, von Theyer und Schlosser.

Die in Folgendem anzuführenden Thatsachen enthalten weitere Bestätigungen zu dem, was schon in der S. 662 ff. des vorigen Jahrgangs mitgetheilten Abhandlung von Liebig erwiesen ist, nämlich dass die von Schleim, Fett und Farbstoffen befreite Gallensubstanz in der That nichts weiter sei, als gallensaures Natron, und dass Ther-

Digitized by Google

NARD's Picromel, KEMP's Gallensäure, DEMARÇAY's Choleinsäure, BERZELIUS' Bilifellinsäure und die neben dem Natron im Bilin vorhandene organische Substanz, sämmtlich im Wesentlichen dieselbe organische Säure sind, welche aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwierig rein darzustellen ist. In dieser mangelhaften Reinheit der bisher erhaltenen Producte liegt auch der Grund, dass die Eigenschaften der eben erwähnten Körper, wie sie von ihren Darstellern angegeben werden, im Einzelnen zuweilen von den Eigenschaften der reinen Gallensäure abweichen.

Reine Galle: Ganz frische, durch Leinwand geseihte, und durch Abdampfen eingedickte Ochsengalle wurde mit gewöhnlichem Alkohol in der Kälte gelöst und so viel Alkohol zugesetzt, bis durch weiteren Zusatz keine Trübung entstand; nun wurde der Gallenschleim abfiltrirt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln 12 Stunden lang mit Beinschwarz behandelt, darauf filtrirt, von dem farblosen Filtrate der Alkohol abdestillirt, der syrupsdicke Rückstand wiederholt mit Aether geschüttelt, bis dieser nichts mehr aufnahm, und endlich im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der pulverisirte Rückstand ist dem *Gummi arabicum* ähnlich, ohne Farbe und merkliche alkalische Reaction in W. und Alkohol, nicht in Aether löslich. Beim Verbrennen giebt er eine an Kochsalz und kohlensaurem Natron reiche Asche. Er schmeckt bitter, nachher süsslich und der Staub reizt zum Husten und Niesen. Die wässrige Lösung wird durch Essigsäure und Oxalsäure nicht verändert; Salzsäure fällt eine harzige Masse aus und die Flüssigkeit enthält dann Natron; salpetersaures Silber giebt einen weissen, pflasterartigen, schnell braun werdenden, Eisenchlorid einen braunrothen, schmierigen, Zinnchlorid einen weissen Niederschlag. Neutr. essigsaures Blei giebt einen weissen Niederschlag und im Filtrate erzeugt bas. essigs. Blei noch eine Fällung. Versetzt man die Lösung vorher mit Essigsäure, so fällt neutr. essigs. Blei gar nicht und bas. essigsaures Blei erst dann, wenn nicht mehr viel freie Essigsäure vorhanden ist. Die Bleiniederschläge sind in Alkohol löslich. Barytwasser, Barytsalze, Kalkwasser, Quecksilberchlorid geben keine Niederschläge. — In der alkoholischen Lösung der Galle giebt Oxalsäure einen krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Natron; neutr. essigs. Blei giebt gar keinen und Bleiessig einen schwachen, auf Zusatz des neutralen Salzes wieder löslichen Niederschlag. Kalkwasser und Barytwasser geben Trübungen, welche durch Wasserzusatz verschwinden, Eisenchlorid und Quecksilberchlorid gar nichts, Zinnchlorür eine beim Erwärmen verschwindende Trübung. — Die bei 100° getrocknete reine Galle besteht aus:

C	58,00	58,49	59,48
H	8,09	8,48	8,47
N	3,62		
O	20,65		
NaO	6,08		
NaCl	3,56		

Digitized by Google

Gallensaures Bleioxyd: Trägt man eine Lösung reiner Galle in vielem Wasser dergestalt in verd. Bleiessig, dass die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt, erwärmt und rührt um, so erhält man einen zähen, pflasterartigen Niederschlag; man giesst ab, malaxirt die Masse so lange mit Wasser, bis dieses weder Blei noch Natron mehr aufnimmt, löst dann die Masse in warmem Alkohol, filtrirt das ungelöste Chlorblei ab und dampft das Filtrat im Wasserbade ab. Man erhält einen weissen, pulverisirbaren, in Alkohol löslichen, in kaltem Wasser unlöslichen, durch Kochen mit Wasser klebrig werdenden und seifenartig schäumenden Rückstand. Aus der alkoholischen Lösung dieses Bleisalzes wird durch Schwefelsäure alles Blei abgeschieden, und die Lösung der organischen Substanz mit überschüssiger Schwefelsäure trübt sich bald und zeigt mannichfache Farbenveränderungen. Das bei 100° getrocknete Bleisalz besteht aus:

C	40,78	40,81	41,04
H	5,92	5,98	5,81
N	2,29		
O	13,95		
PbO	37,06	36,93	

Trägt man bei Darstellung des Bleisalzes den Bleiessig in eine mit Ammoniak versetzte Gallenlösung, so entsteht ebenfalls ein pflasterartiger Niederschlag, der, durch Behandlung mit Wasser und Auflösen in Alkohol von $^1/_6$ essigsaurem Blei und Chlorblei gereinigt und bei 100° getrocknet, besteht aus:

C	36,69	36,86	37,03
H	5,16	5,38	5,24
N	2,11		
O	12,85		
PbO	43,19	43,09	

Gallensaures Natron: Das erstgenannte Bleisalz wurde in kochendem Wasser seifenartig zertheilt und mit kryst. kohlens. Natron so lange unter stetem Umrühren erwärmt, bis alles Bleioxyd als kohlensaures abgeschieden war. Das Filtrat wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in wasserfreiem Alkohol gelöst, wobei der Ueberschuss des kohlens. Natrons zurückblieb, und das Filtrat im Wasserbade abgedampft. Der erhaltene Rückstand glich in Farbe, Geruch, Geschmack und Verhalten zu Reagentien der reinen Gallensubstanz vollkommen, der einzige Unterschied besteht darin, dass Salzsäure in der wässrigen Lösung schneller einen Niederschlag giebt und dass Essigsäure im Ueberschusse in der Wärme ebenfalls eine in Alkohol lösliche Fällung bewirkt. Das gallensaure Natron unterscheidet sich nur durch den Mangel des Kochsalzes und ein etwas schwächeres Gebundensein der Bestandtheile von der Galle. Die Zusammensetzung beider ist ganz dieselbe, wenn man die Analyse der reinen Galle nach Abzug des Kochsalzgehaltes berechnet:

	Galle.		Gallensaures Natron.	
C	60,14	60,12	59,60	59,16
H	8,38	8,62	8,60	8,55

Digitized by

	Galle.	Gallensaures Natron.		
N	3,75	3,32	3,30	
O	21,43	20,99	21,82	
NaO	6,80	6,95	6,68	6,41

Gallensäure. Gepulverte reine Galle wurde in wasserfreiem Alkohol bei gelinder Wärme gelöst, mit verwitterter Oxalsäure versetzt und im Wasserbade bis zum gelinden Kochen erhitzt. Beim Erkalten entsteht ein krystallinisches Sediment, das sich als ein Gemenge von Kochsalz, oxalsaurem Natron und freier Oxalsäure zeigte. Die Flüssigkeit liess aber beim Verbrennen noch einen Rückstand, sie wurde daher nochmals mit Oxalsäure versetzt und wie früher behandelt. Es zeigte sich wieder ein Sediment, die Flüssigkeit hatte etwas Oxalsäure gelöst, war aber natronfrei. Die filtrirte Flüssigkeit wurde, um sie von der gelösten Oxalsäure zu befreien, mit frisch gefälltem, wohl ausgewaschenem kohlensaurem Bleioxyd versetzt; es machte sich eine Kohlensäureentwicklung bemerkbar, und die vom N. getrennte Flüssigkeit zeigte sich nunmehr nur etwas bleihaltig. Leitet man nun einen Strom von Schwefelwasserstoff hindurch, erwärmt das Ganze schwach und lässt es so einige Zeit in Ruhe, so erhält man nach der Filtration eine hellgelbe, klare, durchsichtige Flüssigkeit, von kratzendem und bitterm Geschmack, die im Wasserbade eingetrocknet, einen braunen, zähen, harzigen Kuchen bildet, der erkaltet jedoch ziemlich leicht zu zerreiben ist, und ein hellgelbes Pulver darstellt. Im Wasser löst es sich zwar, aber ganz milchig, und kann auch durch Filtriren von dieser weissen, in der Lösung suspendirten Substanz nicht getrennt werden. Trocknet man ein und behandelt mit Aether, so löst dieser etwas auf, was beim Verdampfen des Aethers eine weisse, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse bildet. Es wurde daher eine andere Menge der eingetrockneten Substanz in wenig Wasser gelöst und mit grossen Mengen Aethers behandelt, bis nichts mehr davon aufgenommen wurde; der Aether wurde alsdann abgegossen und die Flüssigkeit im Wasserbade eingetrocknet. Löst man sie nun in wasserfreiem Alkohol, so bleibt wieder ein Rückstand, der in Aether unlöslich, in Wasser lösbar, daraus in durchsichtigen, glänzenden Nadeln krystallisirt, und sich durch die Elementaranalyse als Taurin zu erkennen gab. Dampft man nun die alkoholische Lösung im Wasserbade ab, und löst in Wasser, so zeigt sich wieder eine milchige Trübung; man hat bei steter Wiederholung derselben Operationen immer mit diesen beiden Zersetzungsproducten zu kämpfen, und nur mit ganz kleinen Mengen gelingt es, endlich eine in Wasser und Alkohol vollkommen lösliche, in Aether unlösliche Masse zu bekommen, die durch Essigsäure sich nicht verändert, durch Salzsäure einen weissen Niederschlag bildet, der nach Entfernung der Salzsäure wieder in Wasser lösbar ist.

Eine andere Methode, die zur Isolirung der Säure versucht wurde, war folgende: Eine Quantität gereinigter Galle wird in wenig Wasser gelöst, mit nicht zu concentrirter Salzsäure übergossen, geschüt-

Digitized by Google

telt und stehen gelassen. Es bildet sich am Boden des Gefässes ein öliges Liquidum, das sich durch mehrere Tage vergrössert. Lässt man es nun so lange stehen, bis die Abscheidung nicht mehr zunimmt, so findet man in der überstehenden Flüssigkeit den grössten Theil des Natrons der Galle; beim Eindampfen derselben krystallisirt Kochsalz und es bilden sich ölige Tropfen, die herausgenommen beim Erkalten hart werden und sich verhalten wie das ölige Liquidum selbst, nämlich in Wasser gelöst, durch Essigsäure nicht und durch Salzsäure gefällt zu werden. Jedoch bekommt man auf diese Art die Substanz nicht vollkommen natron- und salzsäurefrei.

Die Reindarstellung der Gallensäure gelang endlich nach folgender Methode: Die gereinigte Galle wird in wenig Wasser gelöst, und ohne Erwärmung mit Bleiessig gefällt, der pflasterartige Niederschlag sogleich gewaschen, in schwach erwärmtem Alkohol gelöst und filtrirt, durch das Filtrat alsdann ohne weitere Behandlung mit Schwefelsäure so lange Schwefelwasserstoff geleitet, bis alles Blei gefällt ist; es backt hierbei etwas zusammen, was man aber durch Zugiessen von mehr Alkohol leicht vermeidet; man erwärmt dann ganz schwach, eine halbe Stunde lang und filtrirt, wodurch das Schwefelblei vollkommen entfernt wird. Ein schwaches Erwärmen ist hierbei jedenfalls nothwendig, indem sonst das Schwefelblei mit durchs Filter geht. Diese Flüssigkeit, die nun vollkommen frei von Natron und Kochsalz ist, lässt man einige Zeit ruhig stehen, wobei sich noch etwas Schwefel abscheidet, und filtrirt nochmals, was auch später beim Eindampfen einige Male zur Sicherheit wiederholt werden kann. Die ganze Operation ist in einem halben Tage beendet, und durch die Einfachheit derselben jede Zersetzung ausgeschlossen. Beim Eindampfen darf die Flüssigkeit höchstens auf eine Temperatur von 60° C. kommen, am besten gelingt es, wenn man die ganze Flüssigkeit über Schwefelsäure im luftleeren Raume zur Trockne bringt. Dampft man im Wasserbade ab, nämlich in kochendem Wasser, so findet immer dabei schon eine Zersetzung Statt, die Substanz löst sich nicht mehr klar, sondern wieder milchig in Wasser.

Die nach dieser Methode gewonnene Säure stellt im trockenen, zerriebenen Zustande ein ganz weisses Pulver dar, hat im Aussehen die meiste Aehnlichkeit mit gepulvertem Sandarach, ist äusserst hygroskopisch, längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wassers gehalten, bräunt sie sich, bei etwas höherer Temperatur schmilzt sie, bläht sich auf und verbrennt mit starkem Rauche; die Kohle hinterlässt keinen Rückstand. Sie löst sich nicht in Aether, jedoch leicht und vollständig in Alkohol, eben so in Wasser, und stellt so eine farblose, klare Flüssigkeit dar, von bitterem, zusammenziehendem Geschmack, stark saurer Reaction, wird durch Essigsäure und Oxalsäure nicht verändert, durch Salzsäure entsteht darin ein weisser, harziger Niederschlag, der durch Abgiessen der Salzsäure und Abspülen des Niederschlages mit Wasser wieder im Wasser lösbar wird. Mit Salpetersäure gekocht, scheidet sich eine Harzmasse ab. Kalkwasser bringt keinen Niederschlag hervor. Kocht man die Lösung mit Baryt-

Digitized by Google

wasser, so findet eine vollkommene Fällung Statt, unter Entwicklung eines eigenthümlichen Leimgeruches und unter Zersetzung der Säure. Mit kohlensauren Alkalien längere Zeit in Berührung, scheidet sich Kohlensäure aus, während sich das Alkali mit der Säure verbindet. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein gelblicher, an der Luft braun werdender Niederschlag. Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und Bleiessig entstehen Niederschläge, die in Alkohol löslich sind. Eine Lösung der Säure in Wasser stark verdünnt, erhält sich einige Tage ohne bemerkbare Veränderung. Als Pulver längere Zeit der Luft ausgesetzt, erleidet sie eine Zersetzung und löst sich nicht mehr vollkommen in Wasser. Eine alkoholische Auflösung längere Zeit aufbewahrt, bildet ein weisses Sediment, das in Wasser gelöst und verdunstet, in nadelförmigen Krystallen anschiesst und Taurin ist.

Die Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

C	63,70	63,76	63,98
H	8,84	8,50	8,58
N	3,97	3,45	
O	23,49	24,29	

Berechnet man nach Weglassung des Natrons die obigen Analysen der Galle (No. 2), des gallens. Natrons (No. 1) und die Mittel der Bleisalzanalysen, so erhält man bis auf eine gleich zu erwähnende Differenz ganz dieselben Resultate, wodurch die Identität der isolirten Gallensäure mit der in jenen Verbindungen anwesenden entschieden ist:

	Galle.	Gallens. Natr.	Erstes Bleisalz.	Zweites Bleisalz.
C	64,730	64,610	64,901	64,807
H	9,384	9,264	9,373	9,247
N	4,006	3,568	3,638	3,714
O	21,880	22,558	21,088	22,232

In den letzten Analysen zeigt sich nämlich mehr C und weniger O, als in den Analysen der Gallensäure. Die freie Gallensäure ist also wahrscheinlich ein Hydrat. Nimmt man darin eine dem Natron der Galle entsprechende Wassermenge (2,065 p. c.) an, so ist nach dieser Veränderung die Uebereinstimmung fast vollkommen. — Ist die Galle eine neutrale Verbindung, so ist das Atomgewicht der Gallensäure = 5600. Die Verf. wollen jedoch, weil die Bestimmung der Wasserstoffäquivalente wegen der Grösse des Atomgewichts schwierig ist, die Berechnung einer Formel bis nach vollendetem Studium einiger Zersetzungsproducte aussetzen. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. p. 77–95.*)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des milchsauren Eisenoxyduls, nach Wöhler *. Man schüttet in saure Molken fein geriebenen Milchzucker und feine, sehr reine

* Diese Methode ist auch von Roder empfohlen; Centralbl. 1843. S. 478.

Digitized by Google

Eisenfeilspäne, und digerirt die Masse unter öfterem Umschütteln mehrere Tage lang bei einer Temperatur von ungefähr 30–40° C. Auf zwei Pfunde saurer Milch nimmt man etwa 1 ℥ Milchzucker und eben so viel Eisen. Das Eisen löst sich in der freien Milchsäure allmälig unter schwacher Wasserstoffentwicklung auf, indem aus dem zugesetzten Milchzucker durch die Einwirkung des Caseins von Neuem Milchsäure gebildet wird. Sobald man bemerkt, dass der Milchzucker aufgelöst ist, schüttet man eine neue Portion hinzu, und wenn sich milchsaures Eisenoxydul in hinreichender Menge erzeugt hat, was man daran erkennt, dass es sich als ein weissliches Krystallpulver abzusetzen anfängt, erhitzt man die ganze Masse bis zum Sieden und filtrirt siedendheiss in ein verschliessbares Gefäss. Beim Erkalten setzt sich das milchsaure Eisenoxydul in grünlich-weissen, aus kleinen Prismen zusammengesetzten Krystallkrusten ab. Erst nach mehreren Tagen ist die Abscheidung beendigt; man decantirt dann die Flüssigkeit, zerbricht die Krystallkrusten, spült sie ein Paar Mal mit kaltem Wasser ab, legt sie auf zusammengelegtes Löschpapier und lässt sie in gelinder Wärme möglichst rasch trocknen. Für den pharmaceutischen Behuf ist es rein genug. Durch Auflösen in wenigem siedendem Wasser und Umkrystallisiren ist es leicht vollkommen rein zu erhalten. Es lohnt nicht der Mühe, und gelingt nur unvollkommen, durch Abdampfen der Mutterlauge das noch übrige, darin aufgelöste Salz zu gewinnen. — Bei Anwendung von Zink statt des Eisens erhält man auf dieselbe Weise und mit derselben Leichtigkeit reines krystallisirtes Zinksalz. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. p.* 149–150.)

Veratrinsalbe und essigsaures Veratrin. Von le Calvé und anderen Aerzten zu Montpellier ist seit mehreren Jahren das Veratrin mit reinem Schweinefett zur Salbe gemacht (3–10 Th. Veratrin auf 400 Th. Fett), mit dem grössten Erfolge gegen Neuralgien aller Art angewendet worden. Der Apotheker Sauvan machte die Beobachtung, dass eine mit ranzigem Fett bereitete Veratrinsalbe wirksamer sei und schob diess auf das sich durch die erzeugte Säure bildende auflösliche (essigsaure) Veratrinsalz. Das Veratrin löst sich unter Abscheidung einer kleinen Menge öliger, mit Salpetersäure rothbraun werdender Substanz, in Essigsäure auf und man erhält durch Verdunstung ein gummiartiges, leichtlösliches Salz von geringerer Bitterkeit, aber grösserer Wirksamkeit, als das reine, mit Aether behandelte Veratrin. Natürlich wird es nun besser sein, lieber die Salbe aus frischem Fett und essigsaurem Veratrin in geringerer Gabe zusammenzusetzen, als sich auf die unzuverlässige Wirkung des ranzigen Fettes zu verlassen. (*Journ. de la Soc. med. prat. de Montpellier* 1843. *Dec. p.* 126.)

Jodschwefelsäure oder Schwefel-Biacijodid, nach Berzelius, analog der Chlorschwefelsäure Regnault's, soll nach Playfair durch Destillation trocknen schwefligs. Bleioxyds mit Jod erhalten werden; es entsteht dabei Jodblei, während die neue Verbindung überdestillirt; man reinigt sie durch Schütteln mit Quecksilber und Abdestilliren von Jodüberschuss. Man erhält den Körper auch, wenn man in eine gesättigte Lösung von Jod in wasserfreiem Holzgeist schwellige Säure leitet, bis die Lösung entfärbt ist, dann den Holzgeist abdestillirt und den Rückstand im Vacuo neben Schwefelsäure stehen lässt, bis aller Holzgeist verdunstet ist. — Es ist eine farblose, ölige, beissend sauer

Digitized by Google

schmeckende, auf der Haut hartnäckige Geschwüre erzeugende Flüssigkeit, welche Schwefel auflöst, damit gelb wird, und diesen Schwefel auch bei der Destillation mit sich nimmt. (*Berzelius Lehrb. fünfte Aufl. Bd. I. S.* 491.)

Linimentum vermifugum zur äussern Anwendung auf den Unterleib: Ry *Ol. ricini* 32 Grm., *Ol. absynth.*, *Ol. tanacet.* a.a. 15 Gr. *Tinct. aeth. filicis* gtt. 20. Wenn man mit dem *Ol. tanaceti* vorher etwas Knoblauch anstösst, wird das Mittel noch wirksamer. (*Gaz. des hopitaux.* 1843. *No.* 138.)

Anzeiger.

die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Höchst wichtige Neuigkeit für Apotheker u. Kreisphysici.

In unserm Verlage ist soeben erschienen:

Dr. C. F. Koch (Vorsteher des Vereins der Aerzte und Apotheker im Regierungsbezirk Merseburg). **Ueber das Verfahren bei Erledigung von Apotheker-Concessionen. 8. brosch. 10 Sgr.**

Diess ist die **einzige** Schrift, welche von einem **höhern Staatsbeamten** verfasst in unbefangener Erörterung diese wichtige Lebensfrage gründlich beleuchtet. Durch alle Buchhandlungen sind Exemplare zu beziehen. Wegen der vielen eingegangenen Bestellungen können wir diese Brochüre nicht als Neuigkeit versenden.

Lippert und **Schmidt** in Halle.

Anzeige.

In dem **pharmaceutisch-chemischen Institute** zu **Jena** beginnen, wie gewöhnlich, auch bald nach Ostern 1844 die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das Sommerhalbjahr. Der 6te Bericht (im Arch. der Pharm. Januar 1841), welchem nächstens der siebente folgen wird, enthält das Nähere über die Einrichtung dieser mit der hiesigen Universität in unmittelbarer Verbindung stehenden Lehranstalt, an welcher seit 15 Jahren gegen 200 ordentliche Mitglieder Theil genommen haben. Im gegenwärtigen Semester zählt das Institut 20 Theilnehmer. Anmeldungen zum Eintritt in das Institut sind möglichst zeitig zu richten an den unterzeichneten Director desselben.

Jena, den 14. Jan. 1844.

Dr. H. Wackenroder,
Hofrath und Professor.

Im Verlag des **Literarischen Comptoirs** in **Zürich** und **Winterthur** ist erschienen:

Repertorium für organische Chemie

von

Dr. Carl Loewig.

III. Jahrgang.

1842.

20½ Bogen. gr. 8. brosch. Preis: 2 Rthlr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

7. Febr. 1844. № 6.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig,

INHALT. Ueber die Ermittelung der Soda in der Pottasche auf einfache Weise, nach ANTHON. — Ueber die Natur der gefärbten Verbindungen, welche Eisenoxydsalze mit Gallussäure, Gerbstoff u. s. w. geben, von BARRESWIL. — Ueber *Cortex Esenbeckiae febrifugae* und ihren Bitterstoff, von F. L. WINCKLER. — LEBLANC, über die Einwirkung des Chlors auf den Essigäther. — W. KNOP, über das Usnin oder die Usninsäure und ihr Vorkommen in den Flechten.

LITTH. Destillationsproducte des Guajacharzes. — Ueber Darstellung des Eisenalauns. — Früchte von *Mespilus Pyracantha*.

Ueber die Ermittelung der Soda in der Pottasche auf einfache Weise, nach ANTHON.

Für den Gewerbtreibenden ist weder die Bestimmung beider Basen als Chlormetalle, noch die Trennung mittels Ueberchlorsäure anwendbar; für gewöhnliche Pottasche kann natürlich auch die Sättigungscapacität nicht benutzt werden. Der Verf. hat sich viel Mühe gegeben, eine andere genügende Methode aufzufinden.

Er fand zunächst, dass eine annähernde Bestimmung dadurch möglich ist, dass man die Pottasche durch Behandlung ihrer Auflösung mit Kohlensäure in doppelt kohlens. Salz verwandelt, abdampft und den Rückstand mit einer gesättigten Auflösung von doppeltkohlensaurem Natron behandelt, welche das doppeltkohlensaure Kali und die anderen Salze auflöst, aber das doppeltkohlensaure Natron zurücklässt. Doch fällt dabei der Natrongehalt stets zu gering aus, weil es sehr schwer ist eine gemengte Lösung von kohlens. Kali und kohlensaurem Natron vollständig in doppeltkohlensaure Salze zu verwandeln.

Eine annähernde Bestimmung ist ferner unter Benutzung des Umstandes möglich, dass kohlens. Kali kein Krystallwasser bindet, wohl aber kohlensaures Natron, dass man also aus der Menge von Wasser, welche erforderlich ist, um eine bestimmte Quantität calcinirter Pottasche in dauernd breiartigen Zustand zu versetzen, auf den Soda-

Digitized by Google

gehalt schliessen könne. Einer grossen Genauigkeit ist die Methode natürlich nicht fähig. Die Versuche Anthon's gaben folgende Resultate:

90	Pottasche	+	10	Soda	erfordern	17	Wasser
80	„	„	20	„	„	40	„
70	„	„	30	„	„	57	„
60	„	„	40	„	„	68	„
50	„	„	50	„	„	80	„
40	„	„	60	„	„	95	„
30	„	„	70	„	„	107	„
20	„	„	80	„	„	118	„
10	„	„	90	„	„	130	„

Endlich kam der Verfasser auf folgendes Verfahren mittels Weinsteinsäure:

Es werden zweimal 100 Gran der zu untersuchenden Pottasche abgewogen, das einemal auf die gewöhnliche Weise alkalimetrisch geprüft, der Verbrauch der Probesäure in der 1. Tabelle nachgesucht und die entsprechende Menge kohlensaures Kali angemerkt. Dann werden die zweiten 100 Gran in der acht- bis zehnfachen Menge solcher Weinsteinauflösung aufgelöst, welche bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gesättigt ist, und die man immer in ziemlicher Quantität vorräthig zu halten hat, wenn man öfters Prüfungen vornehmen will. Die Auflösung wird in eine Flasche filtrirt, die etwa 1 *A.* *W.* halten kann und das Filter mit der erwähnten kalt concentrirten Weinsteinauflösung nachgewaschen. Nun wird eine solche Menge fein gepulverte Weinsteinsäure zugesetzt, wie sich dieselbe aus der beigefügten 1. Tabelle ergiebt, nämlich mit so viel als nothwendig ist, um alles in der Pottasche enthaltene Alkali, sei es Kali oder Natron oder beide zugleich, und seien diese kohlensauer oder ätzend, gerade in den doppelt weinsteinsauren Zustand überzuführen. Ist dieses geschehen, so wird so viel von derselben Weinsteinauflösung von bekannter Temperatur in die Flasche gefüllt, dass die ganze Menge derselben etwa 6400 Gran beträgt, wobei man übrigens nicht ängstlich zu Werke zu gehen braucht, indem ein Ueberschuss und auch ein kleiner Mangel für gewöhnlich nichts zu sagen hat. Um hierbei nicht jedesmal Wägungen vornehmen zu müssen, kann man jene Stelle, bis wohin die Flüssigkeit reicht, durch einen Feilstrich bezeichnen.

Jetzt wird die Flasche zugestopft an einen warmen Ort gestellt, und fleissig geschüttelt. Dass sich hierbei der bereits gebildete Weinstein vollständig auflöse, ist nicht durchaus erforderlich, weil auch ohne dieses das Alkali in den doppelt weinsteinsauren Zustand übergeführt und in feines Krystallmehl umgewandelt wird, allein damit später die Fällung des Weinsteinmehls recht gleichförmig vor sich gehe, und eine möglichst übereinstimmende Messung gestatte, so ist es besser, die verstopfte Flasche so lange zu erwärmen und zu schütteln, bis vollständige Auflösung Statt findet.

Die erwärmte noch immer verstopfte Flasche wird nun durch Eintauchen in Wasser, oder im Winter in Schnee möglichst schnell abgekühlt und dabei heftig geschüttelt. Nützlich ist es hierbei zur Er-

Digitized by Google

zeugung eines recht gleichkörnigen Krystallmehls, die Abkühlung noch unter der Temperatur der umgebenden Atmosphäre zu bewirken. In diesem Falle muss aber nachher die Flasche sammt Gehalt wieder auf den Temperaturgrad gebracht werden, auf welchem sich zu Anfange des Versuchs die kalt concentrirte Weinsteinauflösung befand, was leicht von Statten geht. Ist auch dieses geschehen, so wird der Stopfen, mit dem die Flasche verstopft ist, mit einem solchen vertauscht, durch welchen das offne Ende der Messröhre* fest eingefügt ist, wobei jedoch weder die Messröhre noch der Stopfer weiter in den Hals der Flasche reichen soll, als der Stopfer fest an den Halswänden anschliessen kann, damit beim Umwenden der Flasche sich kein Krystallmehl zwischen dem Stopfer und dem Flaschenhals absetzen kann. Jetzt wird die Flasche umgekehrt und durch Schwingen derselben alles Weinsteinmehl in die Messröhre geschafft, worauf die Flasche abgenommen (deren Inhalt nicht weiter bei der Prüfung zu beachten ist) und die Messröhre so lange auf einen festen Körper gestossen wird, bis das Krystallmehl sich in den möglichst kleinsten Raum zusammengesetzt hat, worauf dann an der Skala der Procentengehalt an reinem kohlensauren Kali der untersuchten Pottasche, ohne weiteres abgelesen werden kann.

Nachdem man auf die beschriebene Weise sich Kenntniss von der Menge des in der untersuchten Pottasche vorhandenen reinen kohlensauren Kali verschafft hat, sieht man nach, wie viel der Unterschied beträgt zwischen den im Alkalimeter verbrauchten Probesäuretheilen und den in der Messröhre gefundenen Procenten an kohlensaurem Kali, welche Zahl dann wieder in der Tabelle Nro. 2 aufgesucht ohne weitere Rechnung den Procentengehalt an Soda angiebt, mit welcher die untersuchte Pottasche verfälscht war.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass diese Methode noch vereinfacht werden kann, wenn man sich eines Alkalimeters mit einer mit Weinstein gesättigten Weinsteinsäure-Auflösung statt Probesäure bedient, und der Alkalimeter so eingetheilt ist, dass jeder Grad einem Gran reinem kohlensauren Kali entspricht, denn in diesem Falle hat man nur die in Untersuchung genommenen 100 Gran Pottasche zu neutralisiren, den Verbrauch an Probesäure anzumerken, noch eine gleichgrosse Menge Probesäure zuzusetzen und wie früher angegeben zu verfahren, und aus dem allenfallsigen Unterschiede zwischen der sich am Alkalimeter in der Weinsteinmehlmessröhre ergebenen Menge von kohlensaurem Kali durch die Tabelle Nro. 2 zu erfahren, wie gross die stattgehabte Verfälschung sei.

Tabelle I.

Alkalimetergrade.	Kohlens. Kali.	Erforderliche Weinsteinsäure.
1	1,43	3,19
2	2,91	6,39

* Diese ist 3' lang und 5''' weit, und von dem zugeschmolzenen Ende an in 100 Grade getheilt, deren jeder 1 Gran kohlens. Kali entspricht.

Digitized by Google

Alkalimetergrade.	Kohlens. Kali.	Erforderliche Weinsteinsäure.
3	4,37	9,59
4	5,83	12,78
5	7,39	15,98
6	8,74	19,18
7	10,20	22,38
8	11,66	25,57
9	13,12	28,77
10	14,58	31,97
11	16,04	35,17
12	17,50	38,36
13	18,95	41,56
14	20,41	44,76
15	21,87	47,96
16	23,33	51,15
17	24,79	54,35
18	26,24	57,55
19	27,70	60,75
20	29,16	63,94
21	30,62	67,14
22	32,08	70,34
23	33,54	73,53
24	35,00	76,73
25	36,45	79,93
26	37,91	83,13
27	39,37	86,32
28	40,83	89,52
29	42,29	92,72
30	43,75	95,92
31	45,20	99,11
32	46,66	102,31
33	48,12	105,51
34	49,58	108,71
35	51,04	111,90
36	52,50	115,10
37	50,95	118,30
38	55,41	121,50
39	56,87	124,69
40	58,33	127,89
41	59,79	131,09
42	61,25	134,28
43	62,70	137,48
44	64,16	140,68
45	65,62	143,88
46	67,08	147,07
47	68,54	150,27
48	70,00	153,47
49	71,45	156,67

Digitized by Google

Alkalimetergrade.	Kohlens. Kali.	Erforderliche Weinsteinsäure.
50	72,91	159,86
51	74,37	163,06
52	75,83	166,26
53	77,29	169,46
54	78,75	172,65
55	80,20	175,85
56	81,66	179,05
57	83,12	182,25
58	84,58	185,44
59	86,04	188,64
60	87,50	191,84
61	88,95	195,03
62	90,41	198,23
63	91,87	201,43
64	93,33	204,63
65	94,79	207,83
66	96,25	211,02
67	97,70	214,22
68	99,16	217,42
69	100,62	220,61
70	102,08	223,81
71	103,54	227,01
72	105,00	230,21
73	106,45	233,40
74	107,91	236,60
75	109,37	239,80
76	110,83	243,00
77	112,29	246,19
78	113,75	249,39
79	115,20	252,59
80	116,66	255,79
81	118,12	258,98
82	119,58	262,18
83	121,04	265,38
84	122,50	268,57
85	123,95	271,77
86	125,41	274,97
87	126,87	278,17
88	128,33	281,36
89	129,79	284,56

Tabelle II.

Differenz d. Grade.	Sodagehalt d. Pottasche.	Differ. d. Grade.	Sodageh. d. Pottasche.
1	1,125	4	4,50
2	2,25	5	5,6
3	3,37	6	6,75

Differenz der Grade.	Sodagehalt d. Pottasche.	Differ. d. Gr.	Sodagehalt der Pottasche.
7	7,87	48	55,12
8	9,	49	56,25
9	10,12	50	57,37
10	11,25	51	58,5
11	13,5	52	59,62
12	14,62	53	60,75
13	15,75	54	61,87
14	16,87	55	63,
15	18,	56	64,12
16	19,12	57	65,25
17	20,25	58	66,37
18	21,37	59	67,5
19	22,50	60	68,62
20	23,62	61	69,75
21	24,75	62	70,87
22	25,87	63	72,
23	27,	64	73,12
24	28,125	65	74,25
25	29,25	66	75,37
26	30,37	67	76,50
27	31,5	68	77,62
28	32,62	69	78,75
29	33,75	70	79,87
30	34,87	71	81,
31	36,0	72	82,12
32	37,125	73	83,25
33	38,25	74	84,37
34	39,37	75	85,50
35	40,50	76	86,62
36	41,62	77	87,75
37	42,75	78	88,87
38	43,87	79	90,
39	45,	80	91,12
40	46,12	81	92,25
41	47,25	82	93,37
42	48,37	83	94,50
43	49,50	84	95,62
44	50,62	85	96,75
45	51,75	86	97,87
46	52,87	87	99,
47	54,	88	100,12

(*Buchner's Repert. XXXI. p.* 1—35.)

Ueber die Natur der gefärbten Verbindungen, welche Eisenoxydsalze mit Gallussäure, Gerbstoff u. s. w. geben, von Barreswil.

Man weiss, dass Eisenoxydulsalze bei Ausschluss der Luft mit Gallussäure und Gerbstoff weder Färbung noch Niederschlag geben; Berzelius, Chevreul und Persoz haben gefunden, dass bei der Einwirkung von Gallussäure oder Gerbstoff auf Eisenoxydsalze Eisenoxydul entsteht. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Gallussäure versetzt und die blaue Flüssigkeit durch essigsaures Blei oder kohlens. Kalk fällt; es schlägt sich die blaue Verbindung zugleich mit dem unlöslichen schwefelsauren Salze nieder und in dem farblosen Filtrate kann man Eisenoxydul nachweisen. Es fragt sich nun, hängt die blaue Farbe hier von Bildung neuer Säuren aus der Gallussäure und dem Gerbstoff ab, oder von Entstehung eigenthümlich gefärbter Oxydationsstufen des Eisens. Die Versuche des Verf. scheinen das Letztere zu beweisen.

Setzt man Gallussäure oder Gerbstoff tropfenweise zu einem Ueberschusse von schwefelsaurem Eisenoxyd, so entsteht keine Färbung; eben so wenig zeigt sie sich, selbst bei Ueberschuss der Gallussäure und des Gerbstoffs, wenn die Lösung alkalisch ist, oder wenn sie Chlor enthält, oder wenn man ein Eisenoxydulsalz mit einer durch Chlor oder Silbersalze zum Theil oxydirten Gallussäure versetzt.

Versetzt man Gallussäure in Ueberschuss mit schwefelsaurem Eisenoxyd, fällt die blaue Lösung durch essigsaures Blei und behandelt den blauen Niederschlag mit Oxalsäure, so löst diese Eisen auf und der Niederschlag entfärbt sich; essigsaures Natron stellt die Färbung wieder her. Die oxalsaure Lösung enthält sowohl Eisenoxyd als Eisenoxydul. — Hieraus geht nun wohl hervor, dass man, um die blaue Verbindung aus Eisenoxydulsalzen zu erhalten, Sauerstoff aus der Luft zuführen, bei Anwendung von Eisenoxydsalzen dagegen Sauerstoff entfernen muss. Letzteres geschieht in der Regel durch eine theilweise Oxydation der Gallussäure oder des Gerbstoffs, wodurch braune Körper entstehen, die aber an der blauen Verbindung nicht Theil nehmen. Die blauen Verbindungen enthalten Gallussäure oder Gerbstoff in Verbindung mit beiden Oxyden des Eisens.

Um die Existenz eines blauen Eisenoxydoxyduls in diesen Verbindungen besser zu beweisen, versuchte man Verbindungen des blauen Oxyds ohne Gallussäure darzustellen. Man mengte schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd in verschiedenen Verhältnissen, entzog dem Gemenge sogleich das Wasser durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure und erhielt dabei stets ein Magma von mehr oder weniger intensiver blauer Farbe, je nach den Verhältnissen beider Salze. Versetzt man das Gemenge mit krystallisirtem phosphors. Natron, so erhält man ein blaues phosphorsaures Eisensalz, während schwefels. Natron in Auflösung geht. Unterschwefligs. Natron giebt auch eine blaue Verbindung, aber von ausserordentlicher Vergänglichkeit. Es gelang nicht, andere Salze des

Digitized by Google

blauen Oxyds zu erzeugen; die Isolirung des blauen Oxyds glückte einigemal, doch unter Umständen, die sich nicht willkürlich wieder hervorrufen liessen. Bekannt ist, dass der weisse Niederschlag, welchen Eisenoxydulsalze mit Ammoniak geben, an der Luft durch Blau in Grün übergeht.

Da die blaue schwefelsaure Verbindung nicht krystallisirt, und aus der gallussauren Verbindung das blaue Oxyd nicht isolirt werden konnte, so war eine Analyse nicht möglich. Auf dem Wege der Synthese wurde ermittelt, dass die reinste blaue Farbe der genannten Verbindungen mit einem Gemenge von 2 Aequiv. Eisenoxydsalz mit 3 Aeq. Eisenoxydulsalz entstand. Diess führt für das blaue Oxyd zu der Formel C_7 O_9, welche merkwürdigerweise ganz der Formel des Berlinerblaus correspondirt. So wie diese beiden Verbindungen blau sind, haben das Oxydul und Cyanür weisse, das Oxyd und Cyanid rothe Farbe. Nach Pelouze giebt es ein grünes Cyanür $Fe\,Cy + Fe_2\,Cy_3$; und Berzelius beschreibt ein grünes, arseniksaures Eisen, in dem ebenfalls $FeO + Fe_2\,O_3$ die Basis ist; dieselbe Zusammensetzung haben gewiss auch das grüne essigsaure und oxalsaure Eisen und die grünen Niederschläge, welche Alkalien bei Luftzutritt mit Eisenoxydulsalzen geben. — Berthier erhielt durch Erhitzung von Eisenoxyd im Kohlentiegel drei Schichten, eine blaue, eine grüne und eine schwarze.

Die hier mitgetheilten Bemerkungen sind sicher auch von Wichtigkeit für Erklärung der Färbungen, welche Eisensalze mit den verschiedenen Gerbstoffarten, Morphin, salicyliger Säure u. s. w. geben, und der Nüancen, welche man durch Farbstoffe unter Anwendung von Eisenbeizen erhalten kann. Es erklärt sich nun, warum bei Anwendung der Eisenbeizen in der Krappfärberei so viel darauf ankommt, dass die Beize vollkommen oxydirt sei. (*Comptes rendus XVII. pag.* 739—742.)

Ueber *Cortex Esenbeckiae febrifugae* und ihren Bitterstoff, von F. L. Winckler.

Die von dem Verf. untersuchte Rinde hatte derselbe von Cl. Marquart erhalten; sie war mit *China de Rio Janeiro* als *Cortex adstringens brasiliensis* nach Europa gekommen und stimmte vollkommen mit v. Martius' und Nees v. Esenbeck's Beschreibungen überein, welche Uebereinstimmung auch nach Vergleichung der Rinden selbst durch Buchner und v. Martius bestätigt wird. Diese Rinde, welche nach v. Martius von einer Diosmee kommt, ist nicht allein äusserlich der in der Regel einer *Exostemma* zugeschriebenen *China Piton* sehr ähnlich (nur etwas heller und glatter) sondern sie enthält auch wie diese Chinovabitter. Bei den ersten Versuchen gelang es dem Verf. nicht, den Bitterstoff völlig rein darzustellen, und er verhielt sich auch, ganz wie das Bitter der *China*

Digitized by Google

Piton, gegen Kalk anders, wie das Chinovabitter aus *China nova*. Buchner zweifelte daher noch an der Identität beider Stoffe. Winckler hat aber bei Fortsetzung seiner Versuche sich überzeugt, dass der aus der Rinde durch Aether extrahirte und durch Thierkohle entfärbte Stoff reines Chinovabitter ist und namentlich mit Kupferoxyd und Bleioxyd die charakteristischen Verbindungen giebt. -- Zieht man die Rinde mit Weingeist aus und behandelt den Auszug *a*) mit Kohle, *b*) mit Kohle und Bleioxyd, *c*) mit Kalk, so erhält man drei Substanzen, von denen nur die erste sich vollständig, die dritte fast gar nicht in Wasser löst. Das in Wasser Unlösliche ist gelbweiss, harzartig, bitter, in verdünnter Schwefelsäure nicht, in Ammoniak sehr wenig löslich. Aether zieht daraus reines Chinovabitter aus und lässt eine rothbraune Substanz ungelöst. — Die wässrige Lösung lässt, durch Salzsäure gefällt, einen gelblichbraunen, harzartigen Niederschlag fallen und das Filtrat, welches nicht mehr bitter schmeckt, hinterlässt beim Verdampfen nur Chlorkalium. Der in Wasser lösliche Körper war also das in der Rinde vorhandene chinasaure Kali. In der That enthält auch die Asche der Rinde kohlensaures Kali.

Sowohl das kalte Infusum als das Decoct der Esenbeckiarinde ist rothbraun, schäumt beim Schütteln, schmeckt widerlich und stark bitter, riecht schwach loheartig; wird von Leimlösung sogleich nicht, aber nach 24 St. unbedeutend flockig, von Gerbstoff sogleich stark schmutzig-bräunlich gelb gefällt, von Eisenchlorid dunkelgrünbraun gefärbt, von Brechweinstein und oxalsaurem Ammoniak kaum verändert, von Jodsäure erst nach längerer Zeit unbedeutend gefällt, von schwefelsaurem Kupferoxyd reichlich dunkelgrünbraun niedergeschlagen. (*B. R. XXXI. p.* 15—66 *und* 332—338.)

Leblanc, über die Einwirkung des Chlors auf den Essigäther.

Bekanntlich gelang es Malaguti, durch Behandlung des Essigäthers mit Chlor nur 2 Aeq. H durch Chlor zu ersetzen, wodurch die Verbindung $C_8 H_6 O_4 Cl_2$ entstand, welche Berzelius als Acetyl-Biacichlorid* $= C_4 H_3 Cl_3 + 2 C_4 H_3 O_3$ ansieht. Indessen hat später Regnault** gezeigt, und im Chloroxaläther auch Malaguti***, dass sich alles H des Aethers durch Chlor ersetzen lässt

---

* Berzelius' Ansicht von der Constitution der durch Substitution mittels Chlor entstehenden Verbindungen ist bekannt (C. 1839. p. 892). Im ersten Bande der fünften Auflage seines Lehrbuchs stellt er für solche Verbindungen eines Radikals mit Sauerstoff und Chlor, welche sich als Verbindungen einer Säure mit einem Superchlorid construiren lassen, die Namen *Aci-Chloride* und *Aci-Chlorüre* auf, wobei die, die Atomzahl andeutenden Zahlworte

** Centr. 1840. S. 19.

*** Centr. 1840. S. 796.

Digitized by

(*éther perchloré* $C_4 Cl_5 O$, oder Oxalaciquinquechlorid $C_2 O_3 + 5 C_2 Cl_3$ nach Berzelius), während andererseits Dumas' Chloressigsäure (nach Berzelius Chloroxalsäure oder Oxalacichlorid $C_2 O_3 + C_2 Cl_3$) bekannt genug ist. Gelänge es, in dem Essigäther die Substitution von H durch Cl zu vollenden, so würde daraus ein chloressigsaurer Chloräther $C_8 Cl_8 O_4 = C_4 Cl_3 O_3 + C_4 Cl_5 O$ entstehen (der nach Berzelius' Theorie wohl zu einem Oxalacibichlorid $C_2 O_3 + 2 C_2 Cl_3$ werden müsste). In der That hat sich der Verf. überzeugt, dass man durch Behandlung des Malaguti'schen gechlorten Essigäthers sowohl als des Chloressigäthers von Dumas mit Chlorgas bei 110° C und im directen Sonnenlichte eine in Wasser unlösliche, ölige, unter 0° nicht erstarrende, bei 245° kochende Flüssigkeit von 1,79 spec. Gew. bei 25° erhält, welche dem Chloral ähnlich riecht, brennend schmeckt, in concentrirter Schwefelsäure unlöslich ist, unter Einfluss des Wassers allmälig, durch Alkalien aber sogleich in Chloressigsäure und Salzsäure zerfällt und folgende Zusammensetzung hat:

C	13,20	13,30	13,48	8	13,40
H	0,16	0,20	0,03	—	
Cl	77,10	17,57		8	17,70
O				4	8,90
					100,00

Wenn man die Einwirkung des Chlors auf den Chloressigäther nur im Dunkeln erschöpft, so erhält man eine ölige Flüssigkeit $= C_8 HCl_7 O_4$; durch gleiche Behandlung des Essigäthers entsteht eine isomerische, aber feste Verbindung.

Der Verf. knüpft hieran einige Betrachtungen, welche natürlich zuerst die Freude darüber ausdrücken, dass es nun auch hier gelungen sei, stufenweise allen Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen. Indem nun aber der Verf. die bis jetzt auf solche Art durch völlige Vertretung des H durch Cl aus zusammengesetzen Aetherarten entstandenen Körper, nämlich die ebengenannte Verbindung, den Chloroxaläther Malaguti's und den Chlorkohlensäureäther von Cahours, mit den zusammengesetzten Aetherarten zu parallelisiren sucht, fällt es

---

nach Befinden mit „Aci" oder mit „Chlorid" verbunden werden. So sind die beiden Chlorschwefelsäuren Schwefel-Biacichlorid u. Schwefel-Quinquacichlorid; das Chlorkohlenoxyd ist Kohlen-Acichlorid; die durch Behandlung des essigs. Holzäthers mit Chlor schliesslich entstehende Verbindung Kohlenacitrichlorid; der *Ether acetique chloruré* wird Acetylbiacichlorid, der *Ether cloruré* Malaguti's Acetylacibichlorid u. s. w. — Die oben angeführte Chloressigsäure enthält eigentlich das Kohlensuperchlorür und sollte daher Aci-Chlorür heissen; da aber der Kohlenstoff in den Verbindungen der Oxalreihe einen andern allotropischen Zustand hat, so kann $C_2 Cl_3$ als das Superchlorid dieser Form betrachtet werden.

D. Red.

Digitized by Google

ihn natürlich auf, dass alle diese drei Verbindungen durch Alkalien verschiedene Zersetzungen erleiden, die sich keineswegs mit dem einfachen Zerfallen der Aetherarten in Säure und Alkohol vergleichen lassen. Anstatt nun aber daraus zu schliessen, dass jene Chlorverbindungen demnach nicht mehr der Aethylreihe angehören können, sondern einer andern Betrachtungsweise (als Oxychloride anderer Radikale oder nach der Art von Berzelius) unterliegen müssen, leitet daraus der Verf. vielmehr umgekehrt ab, dass man wohl die zusammengesetzten Aetherarten bis jetzt unrichtig als salzartige binäre Aethyloxyd-Verbindungen betrachtet habe; man müsse sie vielmehr als theilbare Moleculargruppirungen betrachten, in denen H ohne Aenderung der Gruppirung durch Cl ersetzt werden könne.

Durch noch längere Einwirkung des Chlors geht übrigens die Verbindung C_8 Cl_8 O_4 endlich in den Chlorkohlenstoff C_4 Cl_6 über, worin der Verf. selbst nicht mehr eine Substitution, sondern eine Zerstörung erblickt. (*Comptes rendus XVII. p.* 1175—1180.)

W. Knop, über das Usnin oder die Usninsäure und ihr Vorkommen in den Flechten.

Wir haben bereits vorläufig bei Gelegenheit der Arbeit von Heldt und Rochleder vorläufig angezeigt, dass Knop mit einer nähern Untersuchung dieser Substanz beschäftigt sei. Er stellte dieselbe zuerst aus drei Arten *Usnea*, nämlich *Usnea florida Hoffm.*, *Usnea hirta Hoffm.* und *Usnea plicata Fries* dar; sie findet sich aber auch nach Rochleder und Heldt in *Parmelia fraxinea* u. *farinacea Ach.* ferner nach den Untersuchungen des Verf. in fast allen Arten von *Cladonia*, so in *Cl. digitata Fr.*, *Cl. macilenta Fr.*, *Cl. uncinata* u. s. w., ferner in *Parmelia Haematomma Fr.*, *Biatora lucida Fr.*, *Lecidea geographica* (vom Brocken), in ganz besonders grosser Menge in *Parmelia sarmentosa Ach.* (*Evernia sarm. Fr.*, vom Oderteiche am Harz), endlich in Begleitung eines andern krystallisirenden Stoffs in der *Lecanora cruenta Ach.* — Vorzüglich reich sind die schwefelgelben und gelbgrünen Flechten an Usnin; wie eben die *Lecidea geographica* und *Parmelia sarmentosa*. Das Usnin in seinen verschiedenen Metamorphosen und Verbindungen spielt die Hauptrolle bei den Farbenveränderungen vieler Flechten. Es wird indessen in allen Flechten von gelben oder grünen Harzen begleitet, welche mit ihm die Eigenschaft theilen, durch Ammoniak an der Luft roth zu werden, doch werden diese rothen Färbungen durch Schwefelwasserstoff zerstört.

Das Usnin findet sich sowohl im Thallus, als in den Fruchtscheiben. Die Fruchtscheiben der Cladonien enthalten neben den fruchtbaren Schläuchen federförmige cylindrische Zellen, welche an der

Digitized by Google

Basis blass, nach der Spitze zu tiefer roth gefärbt erscheinen, dur einen Farbstoff, der sich in Ammoniak und Kali mit weinrother, Schwefelsäure mit carminrother Farbe auflöst; die schwefelsaure L sung wird von Wasser gefällt, die alkalische von Schwefelwasserst nicht entfärbt. Ganz die Eigenschaften einer oxydirten Usninsäu Die fast scharlachrothen Fruchtscheiben der Cladonien werden dem Alter braun und schwarzbraun. Ueberhaupt sind die Fruchtsch ben der usninhaltigen Flechten entweder mit dem Thallus gleich g färbt, oder braun, rothbraun, carminroth. Was den Thallus anlan so findet sich nach den Untersuchungen des Verf. das Usnin vorzü lich in der Rindenschicht; das Mark besteht aus federförmigen u kugeligen Zellen, erstere geben an ammoniakalischen Alkohol nur gelbes Extract ab, letztere enthalten ein in Aether lösliches grün Harz. Die meiste Usninsäure und zwar im unverbundenen Zustan enthalten die schwefelgelben Flechten, dagegen werden wohl die a deren Farben durch Einwirkung der Alkalien und Erden der pflanze sauren Salze in den Flechten erzeugt, wobei das Ammoniak des d Flechten durchdringenden Regenwassers die chemische Action der sich im Wasser unlöslichen Usninsäure vermittelt. So mögen die gr nen, rothen und braunen Farben entstehen. Die silberweisse *Clad nia rangiferina* enthält die Usninsäure wahrscheinlich als Erdsal — Die *Lecidea geographica* des Brockens ist schwefelgelb, niederen trocknen Hegenden mehr gelbgrün. Hängt man rein gell Exemplare in einem Glase über einer Auflösung von kohle saurem Ammoniak auf, so bedecken sie sich mit carminrothen Tröp chen, verlieren nach öfterem Abspülen die Usninsäure ganz und we den endlich grauweiss, wie abgestorbene Flechten. Die Parmelie und Usneaarten bleiben lebhaft grün an schattigen und feuchten Or ten, werden aber in starker Sonnenhitze braun und schwarz, behandel man sie wie oben mit Ammoniak und trocknet sie scharf, so gebe sie ähnliche Farben. Die Fruchtscheiben der Cladonien werden be ähnlicher Behandlung auch braun. Die Ursache aller dieser Verän derungen ist die Usninsäure, an sich gelb gefärbt, aber in Verbin dung mit Basen sich an der Luft zu verschieden gefärbten Verbindun gen oxydirend. Ueberhaupt scheint sehr allgemein die Rindenschich der Flechten Substanzen zu enthalten, welche mit der dahinter lie genden, von gelben und grünen Harzen erfüllten Schicht kugliger Zel len die Farbe der Flechte bedingen. So scheint der graue und weiss graue Thallus an sich farblose oder weisse Substanzen zu enthalten welche kohlensaures Ammoniak aus der Atmosphäre absorbiren kön nen und die Eigenschaft schwacher Basen haben, die in Verbindun mit Basen an der Luft gefärbte Oxydationsproducte liefern. Doch bedürfen diese Färbungserscheinungen noch speciellerer Untersu chung.

Die Usninsäure nun erhielt der Verf. durch mehrtägige Mace ration der zerschnittenen Flechten mit Aether bei gewöhnlicher Tem peratur, Abdestilliren des Aethers von dem Filtrate, Versetzen de Rückstandes mit etwas Alkohol und Erkaltenlassen. Die Usninsäur

Digitized by Google

fällt in schwefelgelben Krystallen nieder, die man nur noch mit heissem Alkohol abzuwaschen braucht.

Die Usninsäure bildet rein schwefelgelbe Prismen. Das Pulver ist heller und sehr elektrisch. Sie schmilzt bei 200° zu einer gelben, harzartigen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit und zersetzt sich weiterhin, indem sie sich zum Theil unverändert sublimirt, unter Verbreitung erstickender, eigenthümlich riechender Dämpfe und Hinterlassung von etwas Kohle. — In Wasser ist sie unlöslich und wird wie Fette nicht einmal davon benetzt. In Alkohol löst sie sich wenig, auch in kaltem Aether nur langsam, aber leicht in siedendem Aether, aus dem sie stets, auch wenn sie vorher als fast weisses Pulver aus einem Salze gefällt war, in schwefelgelben Krystallen anschiesst. Auch kochendes Terpentinöl und fette Oele lösen die Usninsäure auf und lassen sie beim Erkalten in gelben Prismen krystallisiren.

In concentrirten Alkalien löst sich die Usninsäure leicht auf und giebt damit Salze, welche wenig beständig sind und durch alle Säuren, mit Ausnahme der Kohlensäure, zersetzt werden. Ist das Aetzkali im Ueberschusse, so verwandelt es die Usninsäure bei Luftzutritt in einen carminrothen Körper, der aber durch Säuren aus der Lösung mit goldgelber Farbe gefällt wird. Schmilzt man den Niederschlag, so entweicht Wasser und man hat einen carminrothen, mit gleicher Farben in Schwefelsäure löslichen Körper, der durch Wasser aus dieser Lösung mit gelber Farbe gefällt, darauf aber von Kali wieder mit rother Farbe gelöst, von Schwefelwasserstoff nicht entfärbt wird. — Weitere Einwirkung von Kali bei Luftzutritt bildet endlich braune, immer dunklere Körper und zuletzt erhält man beim Neutralisiren nur noch einen schwarzen, theerartigen Körper.

Ammoniak bewirkt dieselben Veränderungen, aber sehr langsam.

Schwächere Säuren wirken nicht auf die Usninsäure, auch Chlor nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst sie unverändert und die Lösung giebt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, ein Gemenge von schwefelsaurem und usninsaurem Baryt, aus dem man letztern durch Weingeist ausziehen kann. — Concentrirte Salpetersäure zerstört die Usninsäure im Kochen.

Die bei 100° getrocknete Säure bestand aus:

C	63,80	63,76	38 =	2854,5	63,90
H	4,85	4,95	17 =	212,2	4,75
O			14 =	1400,0	31,35
				4466,7	100,00

Usninsaures Kali wird erhalten durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Kali mit einem Ueberschusse der reinen Säure; es scheidet sich beim Erkalten in seidenglänzenden Schuppen aus. War die Säure harzhaltig, so krystallisirt das Salz nur schwer. Das Salz enthält Krystallwasser, verliert dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig bei 100°. Seine Auflösung oxydirt sich leicht unter Bildung der oben erwähnten gefärbten Producte. Das bei 100°

Digitized by Google

getrocknete Salz enthält 11,05 p. c. Kali, die Formel $C_{38}H_{17}O_{14}$, KO fordert 11,66.

Usninsaures Natron ist dem Kalisalze sehr ähnlich. Seine Lösung setzt schon beim Kochen gelbe Flocken eines sauren Salzes ab.

Usninsaures Ammoniak krystallisirt, wenn man in ein Gemenge von Usninsäure und absolutem Alkohol Ammoniakgas leitet. Das Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Wird gepulverte Usninsäure mit kohlensaurem Ammoniak übergossen, so bildet sich eine in kohlensaurem Ammoniak unlösliche, aber in Wasser lösliche, beim Kochen ebenfalls zersetzbare Verbindung. Trockne Usninsäure nimmt Ammoniakgas auf und verliert dabei die gelbe Farbe.

Die Erd- und Metallsalze erhält man durch doppelte Zersetzung mittels des Kalisalzes, welches das beständigste aller usnins. Salze ist. Sie fallen fast alle in amorphen, in Wasser unlöslichen, beim Erhitzen meist zu krystallinischen Körnern sich contrahirenden Flocken nieder. Alkohol löst die wasserhaltigen auf; Aether zieht einen Theil der Usninsäure aus. Die Metallsalze geben meist mit dem Ueberschusse des Fällungsmittels Verbindungen, welche in heissem Wasser löslich sind, aber beim Erkalten wieder flockige Niederschläge fallen lassen.

Das Barytsalz fällt erst amorph nieder, verwandelt sich aber beim Kochen in blendend weisse Krystallschuppen. Es enthält Krystallwasser, das es bei 100° leicht abgiebt. Es löst sich in Alkohol, aber das einmal getrocknete oder aus starkem Alkohol krystallisirte Salz löst sich nicht in Alkohol auf, wenn es nicht vorher längere Zeit mit Wasser digerirt wird, wobei es aber meist schon seine Farbe zu verändern anfängt. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 17,32 — 17,47 p. c. Baryt. Die Formel $C_{38}H_{17}O_{14}$, BaO fordert 17,66.

Das Kupferoxydsalz ist ein grasgrünes, sehr elektrisches Pulver von constanter Zusammensetzung, wenn ein Ueberschuss des Fällungsmittels vermieden wurde. Bei 100° getrocknet enthielt es:

C	57,20			38	= 2854,5	57,5
H	4,38			17	= 212,2	4,3
O				14	= 1400,0	28,2
CuO	10,20	10,28	10,43	1	= 495,7	10,0
					4962,4	100,0

Es ergiebt sich also, da jede andre Berechnung zu weit von den analytischen Resultaten sich entfernende Zahlen giebt, dass die Usninsäure im freien Zustande wasserfrei ist und kein basisches Wasser enthält. Möglich jedoch, dass sie dieses Wasser wohl unter gewissen Umständen aufzunehmen im Stande ist, aber dasselbe wegen ihrer so schwach sauren Eigenschaften eben so leicht fahren lässt, wie andere Basen. (*Göttinger gelehrte Anzeigen* 1843 2 *u.* 3 *St. p.* 16—32.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Destillationsproducte des Guajacharzes. Deville macht darauf aufmerksam, dass er in seiner, im Juni 1843 in Paris erschienenen Thesis: *Recherches experimentales sur les essences et les racines*, bereits die Hauptresultate einer von ihm mit Pelletier unternommenen Arbeit über das Guajacharz und seine Destillationsproducte, deren Vollendung und Publication aber durch Pelletier's Tod verzögert wurde, publicirt habe. Hiernach giebt das Guajacharz bei der trocknen Destillation: 1) ein leichtes, bei 118° kochendes, nach bittern Mandeln riechendes Oel, von einem spec. Gew. = 0,874. Spec. Gew. des Dampfes 2,92; Formel C_{20} H_8 O_2 (= 4 Vol. Dampf). An der Luft oxydirt es sich und wird zu einem schön blättrig krystallisirten Körper. 2) Ein in perlmutterglänzenden Blättchen unzersetzt sublimirbarer Körper, welcher 78,95 C und 7,46 H enthält und bei 180° schmilzt. 3) Sobrero's Pyroguajacsäure; eine dem Kreosot äusserst ähnliche, wie dieses mit Kali eine krystallisirbare Verbindung gebende, aber anders riechende und anders zusammengesetzte, sehr schwer zu reinigende Substanz, die den Namen einer Säure nicht mehr verdient, als das Kreosot selbst. Die bei dieser Gelegenheit angestellten Analysen des Kreosots führten zu ganz anderen Resultaten, als Ettling erhielt. 4) Eigenthümliche empyreumatische Producte. (*Comptes rendus XVII. pag.* 1143—1144.)

Ueber Darstellung des Eisenalauns. Bolley macht darauf aufmerksam, dass man bei Darstellung des Eisenalauns oft das basische Doppelsalz von Maus $2\,SO_3$, $F_2\,O_3 + 2\,(SO_3, KO) + 6\,HO$ erhalte, welches in olivengrünen sechseckigen Täfelchen und Säulchen krystallisirt. Es bildet sich namentlich bei Krystallisation der Lösungen in der Wärme; die gelbe kalte Lösung des Eisenalauns wird beim Erhitzen dunkelroth. Auch scheint es, als ob Eisenalaunoctaëder, im directen Sonnenlichte verwitternd, sich in jenes Doppelsalz verwandelten. Es beruht diese Zersetzung auf der grossen Neigung des Kali, doppelschwefelsaures Kali zu bilden, wodurch das Eisenoxydsalz basisch wird. In der Mutterlauge findet sich viel doppelschwefelsaures Kali. — Die olivenfarbige Verbindung giebt beim Kochen eine noch mehr basische, gelbe und unlösliche. Letzteres enthält wechselnde Mengen Kalisalz, aber gleiche Aequiv. Schwefels. und Eisenoxyd. — Der Verf. hat ein blassgrünes, dem Eisenvitriol ähnliches Salz untersucht, das in den Gefässen einer chemischen Fabrik, die früher Eisenalaun darstellte, angeschossen war und Jahre lang an der Luft gelegen hatte. Dasselbe enthielt 17 Eisenoxydul, 24,4 W. 38,4 Schwefels. und 20,2 Kali, war also = $FeO, SO_3 + KO, SO_3 + 6\,H_2O$. — Dieses Doppelsalz würde wegen seiner grössern Stabilität vielleicht in manchen Fällen, wo auf constanten Sauerstoff- und Wassergehalt viel ankommt, statt des Eisenvitriols angewendet werden können, z. B. in der Chlorometrie. (*Jahrb. für prakt. Pharm. VII. p.* 235—238.)

Früchte von *Mespilus Pyracantha* (dem *Oxyacantha* des Dioskorides, später irrig auch *Berberis* genannt) enthalten nach Anton Santagata 62 Holzfaser, 20 Gummi, 11 Zucker, 4 Wachs, 1,5 Gerbstoff und 1,5 Farbstoff. (*Jahrb. f. pr. Pharm. VII. p.* 249.)

Anzeiger.

die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Bei **Leopold Voss** in **Leipzig** erschien so eben:

DIE DREI SORTEN DES LEBERTHRANS

in chemischer u. therapeutischer Beziehung,

vergleichend untersucht

von

L. J. de Jongh.

Aus dem Lateinischen übersetzt und mit Zusätzen vermehrt.

gr. 8. 24 Ngr.

Mineralien-Sammlung.

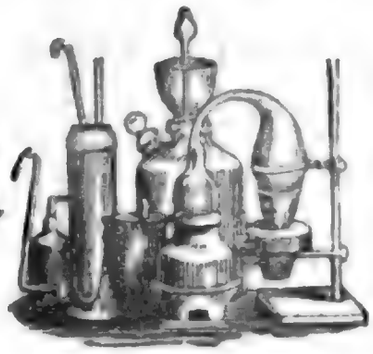
Eine Sammlung der in krystallographischer, chemischer und ökonomischer Hinsicht wichtigsten **Mineralien** — die jedoch vorzugsweise schön krystallisirt sein müssen — wird billig zu kaufen gesucht und franco Offerten durch die Expedition entgegen genommen.

Bei **Fortin Masson & Comp.** in **Paris** ist so eben erschienen und bei **L. Michelsen** in **Leipzig** vorräthig:

Journal de Pharmacie et de Chimie, contenant une revue de tous les travaux publiés en france et à l'Étranger etc. etc. 1844. Preis des ganzen Jahrgangs 6 Rth.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.



14. Febr. 1844. № 7.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchung einiger chlorsauren Salze, von ALEX. WAECHTER. — Ueber Paracyan und Paracyansilber, von HARALD THAULOW. — Schwefelsaures Eisenoxyd-Oxydul, von ABICH. — CROFT, über einige Haloiddoppelsalze von Cadmium. — Analytische Untersuchungen über die Pectinsäure, von P. F. H. FROMBERG. — ARCULARIUS, über die Darstellung des kohlens. Eisenoxyduls, nach VALLET.

KL. MITTH. Chitin. — *Cardamom* von Ceylon. — Cathartin. — Linin. — Durch Salmiak gefälltes Kalomel. — Giorgiolinasamen. — Einwirkung des Ammoniaks auf chromsaure Salze. — Chinesisches Pflanzenwachs von *Rhus Succedaneum*. — Versuche über den Magensaft und das Pepsin.

Untersuchung einiger chlorsauren Salze, von ALEX. WAECHTER.

Chlorsaures Natron, NaO, Cl O_5. Die Krystallform des chlorsauren Natrons gehört dem regulären System an. Die gewöhnliche Form ist ein Würfel mit Tetraëderflächen und Granatoëderflächen. Es ist löslich in 3 Theilen kalten und weniger heissen Wassers, in Alkohol aber nur sehr unbedeutend. Erhitzt, schmilzt es bei nahe derselben Temperatur wie das Kalisalz, entwickelt dabei, wie dieses, Sauerstoffgas und hinterlässt ein alkalisch reagirendes Chlornatrium. Es ist wasserfrei und enthält 29,31 p. c. Natron.

Chlorsaures Lithion, LiO, Cl O_5, HO. Kohlensaures Lithion wurde in reiner wässriger Chlorsäure gelöst. Die neutrale Flüssigkeit, über Schwefelsäure eingedunstet, lieferte keine erkennbare Krystalle, sondern erstarrte zu einer strahlig krystallinischen Masse. Diese wurde zum Behuf der Untersuchung zwischen erwärmtem Löschpapier ausgepresst, dann über Schwefelsäure vollends getrocknet. Das so erhaltene chlorsaure Lithion bildete eine weisse, sehr zerfliessliche Salzmasse, die schon bei 50° C. schmilzt und bei 140° C. anfängt, Wasser, Sauerstoff und etwas Chlor abzugeben. Erhitzt man, bis die Gasentwickelung aufhört, so hat man ein alkalisch reagirendes Chlorlithium als Rückstand. Das in Alkohol leicht lösliche chlors. Lithion enthält 14,59 p. c. Lithion.

Chlorsaures Ammoniak. NH_4O, ClO_5. Chlorsaurer Baryt wurde mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt. Die vom Niederschlage

abfiltrirte Lösung lieferte, über Schwefelsäure verdunstet, prismatische, nicht deutlich bestimmbare Krystalle, die in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nur unbedeutend löslich sind. Vauquelin giebt an, dass das Salz sich noch unter dem Kochpunkte des Wassers verflüchtige. Diese Angabe beruht aber nur auf einem Irrthum. Erhitzt, zersetzt es sich bei 102° C. plötzlich und unter rother Lichterscheinung. Die Producte der Zersetzung sind Wasserdampf, Stickstoff, Chlor, Sauerstoff, salzsaures Gas, Salmiak. Mit brennbaren Substanzen gemischt, detonirt es durch einen Schlag eben so wie das Kalisalz. — Es enthält 74,25 p. c. Chlorsäure.

Chlorsaurer Baryt. BaO, ClO_5, HO. Dieses Salz bereitete W. in grösserer Menge zur Darstellung der reinen Chlorsäure und mehrerer chlorsaurer Salze durch Sättigen unreiner, mittels Kieselflusssäure aus chlorsaurem Kali dargestellter Chlorsäure mit kohlensaurem Baryt. Es krystallisirt unter Lichtentwickelung in Säulen des zwei- und zweigliedrigen Systems. Erhitzt, giebt der chlorsaure Baryt bei 120° sein Krystallwasser, 5,88 p. c., ab, fängt bei 250° an, Sauerstoff abzugeben, geräth bei einer 400° C. übersteigenden Temperatur in Fluss und giebt dann allen Sauerstoff nebst einer Spur Chlor ab. Geschieht die Erhitzung schnell, so zersetzt es sich plötzlich unter Detonation. — Mit brennbaren Körpern gemischt, zersetzt es sich durch einen Schlag eben so wie das Kalisalz. In Alkohol ist es wenig löslich und färbt die Flamme grün. Das krystallisirte Salz enthält 46,53 p. c. Baryt.

Chlorsaure Strontianerde, SrO, ClO_5. Kohlensaurer Strontian wurde in Chlorsäure gelöst; die Lösung lieferte, über Schwefelsäure bis zur Syrupsconsistenz eingedunstet, grosse pyramidale Krystalle, die dem zwei- und zweigliedrigen System anzugehören scheinen, aber, weil sie an der Luft schnell feucht wurden, keiner Messung unterworfen werden konnten. In Alkohol sind sie unlöslich. Beim Erhitzen zerspringen sie, ohne Wasser abzugeben, und schmelzen bei nahe derselben Temperatur wie das Barytsalz; stärker erhitzt, geben sie ihren Sauerstoff nebst einer Spur Chlor ab, und ein alkalisch reagirendes Chlorstrontium bleibt als Rückstand. — Mit brennbaren Körpern gemischt, detonirt es durch einen Schlag eben so wie chlorsaures Kali. Es enthält 40,71 p. c. Strontian.

Chlorsaure Kalkerde, $CaO, ClO_5, 2\,HO$. Eine neutrale Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in reiner wässriger Chlorsäure lieferte, über Schwefelsäure bis zur Syrupsconsistenz eingedunstet, deutliche Krystalle von chlorsaurem Kalk. — Sie sind schiefe rhombische Säulen mit schiefer Endfläche, die an der Luft sehr schnell zerfliessen. In Alkohol sind sie leicht löslich und färben dessen Flamme schön roth. — Erhitzt man die Krystalle schnell bis etwas über 100° C., so schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; steigert man die Temperatur dagegen langsam, so verlieren sie, ohne zu schmelzen,
" Krystallwasser (14,10 p. c.), sind dann wasserfrei und schmelzen bei einer wenig niederen Temperatur, als die entsprechenden Ba- und Strontianverbindungen, geben wie diese Sauerstoff und eine

Spur von Chlor ab und hinterlassen ein alkalisch reagirendes Chlorcalcium. Sie enthalten 23,36 p. c. Kalk.

Chlorsaure Magnesia, $MgO, ClO_5, 6HO$. Die durch Zersetzen von chlorsaurem Baryt mittels schwefelsaurer Magnesia erhaltene neutrale Lösung von chlorsaurer Magnesia lieferte, beim Eindunsten über Schwefelsäure, nur eine krystallinisch blättrige, sehr zerfliessliche Salzmasse, die sich in Alkohol ebenfalls sehr leicht löste. Sie wurde Behufs der Untersuchung durch Pressen zwischen erwärmtem Löschpapier von der Mutterlauge befreit und dann über Schwefelsäure vollends getrocknet. — Die chlorsaure Magnesia schmilzt bei 40° C., fängt bei circa 120° an, Wasser, Sauerstoff und Chlor abzugeben. Der Rückstand bei fortgesetzter Erhitzung ist ein Gemenge von Magnesia mit Chlormagnesium, bei sehr schneller Erhitzung auch nur Magnesia. Sie enthält 13,77 p. c. Magnesia.

Chlorsaures Manganoxydul. Die farblose Lösung, die man durch Zersetzen von chlorsaurem Baryt mit schwefelsaurem Manganoxydul erhält, zerfällt beim Eindunsten über Schwefelsäure bei einem gewissen Concentrationsgrade in Chlor, Sauerstoff und Mangansuperoxydhydrat. Die verdünnte Lösung verändert sich selbst beim Kochen nicht. Setzt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, so wird sie intensiv roth gefärbt durch Entstehung von schwefelsaurem Manganoxyd auf Kosten des Sauerstoffes der Chlorsäure. Setzt man etwas von der Lösung vom chlorsauren Manganoxydul zu einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein brauner krystallinischer Niederschlag, der ein inniges Gemenge von Mangansuperoxyd und in concentrirter Schwefelsäure unlöslichem schwefelsaurem Manganoxydul ist.

Chlorsaures Eisenoxydul. Durch Zersetzung einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von chlorsaurem Baryt in der Kälte erhält man eine farblose neutrale Lösung von chlorsaurem Eisenoxydul. Diese entmischt sich jedoch, wenn die Temperatur nicht sehr niedrig ist, von selbst, indem sie ihre Neutralität ändert, ein zimmtfarbenes, basisch-chlorsaures Eisenoxyd zu Boden fallen lässt und eine tiefrothe Lösung von chlorsaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid zurücklässt.

Chlorsaures Zinnoxydul. Frisch gefälltes Zinnoxydulhydrat löste sich in wässriger Chlorsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Diese entmischte sich jedoch nach wenig Minuten von selbst unter heftigen Detonationen und Erwärmung und bildete nach beendeter Zersetzung eine gallertartige Masse. Diese enthielt Zinnoxydhydrat, Zinnchlorid, viel freie Chlorsäure.

Chlorsaures Zinkoxyd, $ZnO, ClO_5, 6HO$. Die durch Zersezzung von chlors. Baryt mittels schwefels. Zinkoxyds erhaltene Lösung des chlors. Zinkoxyds lieferte beim Eindunsten über Schwefels. eine krystallin. sehr zerfliessliche Salzmasse, die sich auch in Alkohol sehr leicht löst. Das chlorsaure Zinkoxyd schmilzt bei 60° C., giebt bei einer wenig höhern Temperatur Chlor, Sauerstoff und Wasser ab und hinterlässt,

wenn man die Hitze weit genug steigert, reines Zinkoxyd. Es enthält 23,72 p. c. Zinkoxyd.

Chlorsaures Nickeloxyd, $NiO, ClO_5, 6\,HO$. Die durch Zersetzung des chlorsauren Baryts und schwefelsauren Nickeloxyds erhaltene neutrale Lösung dieses Salzes lieferte beim Eindunsten über Schwefelsäure sehr schöne reguläre Octaëder von dunkelgrüner Farbe, die an der Luft sehr schnell zerflossen und sich in Alkohol sehr leicht lösten. — Bei 80° C. schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und beginnen bei 140° C., sich unter Abgabe von Wasser, Chlor und Sauerstoff zu zersetzen. Wenn man die Temperatur hierbei nicht über 200° C. steigert, bleibt als Rückstand ein schwarzes Gemenge von Nickelsuperoxyd und Chlornickel, das bei gelindem Glühen eine gelbgraue Farbe annimmt und dann ein basisches Chlornickel ist. Dieses anhaltend geglüht, wird in reines Nickeloxyd von silbergrauer Farbe umgewandelt. Das Salz enthält 22,5 p. c. Nickeloxyd.

Chlorsaures Kobaltoxyd, $CoO, ClO_5, 6\,HO$. Chlorsaurer Baryt wurde mit schwefelsaurem Kobaltoxyd zersetzt; die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung lieferte beim Eindunsten über Schwefelsäure ebenfalls reguläre Octaëder, aber in Combination mit dem Würfel. Die Krystalle sind äusserst zerfliesslich, lösen sich leicht in Alkohol, schmelzen bei 50° C., zersetzen sich schon bei 100° vollkommen unter Abgabe von Chlor, Sauerstoff und Wasser und Zurücklassung von reinem Kobaltsuperoxyd. Sie enthalten 22,48 p. c. Kobaltoxyd.

Chlorsaures Kupferoxyd, $CuO, ClO_5, 6\,HO$. Die durch Zersetzung von chlorsaurem Baryt und schwefelsaurem Kupferoxyd erhaltene Lösung dieses Salzes lieferte beim Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure eine dunkelgrüne Flüssigkeit von Syrupsconsistenz, die erst einer starken Kälte ausgesetzt, zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Nur selten gelang es, deutliche Krystalle zu erhalten, welche reguläre Octaëder zu sein schienen. Das chlorsaure Kupferoxyd ist sehr zerfliesslich und löst sich leicht in Alkohol. Es schmilzt bei 65° C. und beginnt bei einer etwas höhern Temperatur sich zu zersetzen. Das geschmolzene chlorsaure Kupferoxyd wird erst bei einer bedeutend niederen Temperatur (bei 20° C.) als sein Schmelzpunkt (65° C.) wieder fest, selbst wenn es noch nicht im mindesten durch die Hitze zersetzt ist. — Wird es bis 100° C. erhitzt, so entwickelt es Gasblasen, deren jede eine kleine Detonation verursacht. Lässt man die Zersetzung bei möglichst niederer Temperatur vor sich gehen, so erhält man einen grünen Körper als Rückstand, der erst bei einer 260° C. übersteigenden Temperatur weiter zersetzt wird. — Er ist in Wasser unlöslich, löst sich in verdünnten Säuren aber leicht, die Lösung in verdünnter Salpetersäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, die Lösung in Salzsäure riecht stark nach Chlor. Stark erhitzt, giebt diese Verbindung Wasser, Chlor und Sauerstoff ab, und ein reines chlorfreies Kupferoxyd bleibt als Rückstand. Der grüne Körper war also ein basisch-chlorsaures Kupferoxyd mit Wassergehalt. — Das Salz enthält 23,45 p. c. CuO.

Digitized by Google

Chlorsaures Bleioxyd, PbO, ClO_5, HO. Durch Sättigen von reiner Chlorsäure mit Bleioxyd erhält man eine neutral reagirende Lösung dieses Salzes, die ohne Zersetzung über der Spiritusflamme so weit concentrirt werden kann, dass sie beim Erkalten krystallisirt. Die Krystalle sind rhombische Prismen mit gerade aufgesetzter Endfläche. Sie sind im Anfange durchsichtig und von ausgezeichnetem Glanze, werden jedoch an der Luft schnell matt und undurchsichtig. Sie zerfliessen nicht, lösen sich aber sehr leicht in Wasser und Alkohol. Mit brennbaren Körpern gemischt, detoniren sie durch einen Schlag eben so heftig wie das Kalisalz. Bei 150° C. verlieren sie 4,59 p. c. Wasser, bei 230° C. zersetzen sie sich plötzlich unter Zischen, indem Chlor und Sauerstoff entweicht und eine schwarze, theilweise geschmolzene Masse zurückbleibt, die ein Gemenge von Bleisuperoxyd und Chlorblei ist, welches bei weiterem Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in ein gelbes basisches Chlorblei von constanter Zusammensetzung verwandelt wird. Das Salz enthält 56,92 p. c. Bleioxyd. Das erwähnte basische Chlorblei ist $= PbO + 2\,Pb\,Cl$.

Chlorsaures Silberoxyd, AgO, ClO_5. Durch Auflösen von Silberoxyd in reiner Chlorsäure erhält man eine Flüssigkeit von neutraler Reaction, die beim Eindunsten deutlich erkennbare Krystalle liefert, welche dem viergliedrigen System angehören. Das chlorsaure Silberoxyd ist wasserfrei, löst sich in circa 5 Th. kalten Wassers und ebenfalls in Alkohol ohne Veränderung, es schmilzt bei 230° C., beginnt bei 270° Sauerstoff abzugeben, dem eine Spur Chlor beigemengt ist. Wird es bis zur Beendigung der Gasentwickelung erhitzt, so bleibt Chlorsilber als Rückstand. Die Sauerstoffabgabe geschieht viel leichter und schneller, wenn man es mit Kupferoxyd oder Braunstein vermischt. Wenn man chlorsaures Silber sehr schnell erhitzt, so zersetzt es sich auf einmal unter Explosion und Lichterscheinung. Mit brennbaren Substanzen gemischt, detonirt es durch einen Schlag weit stärker als das Kalisalz. Es enthält 60,63 p. c. Silberoxyd.

Durch Hineinleiten von Chlor durch Wasser, das Silberoxyd in Suspension hält, entsteht ebenfalls chlorsaures Silberoxyd, nur wird dieses wiederum, wenn man zu lange Chlorgas hindurchleitet, so zersetzt, dass Sauerstoffgas gasförmig entweicht und Chlorsilber und freie Chlorsäure (keine Ueberchlorsäure) entstehen. — Durch Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Silberoxyd, oder auch feinzertheiltes metallisches Silber, entsteht keine Chlorsäure, sondern ein Gemenge von Silbersuperoxyd und Chlorsilber.

Chlorsaures Silberoxyd-Ammoniak, $AgO, ClO_5, 2\,NH_3$. Durch Auflösen von chlorsaurem Silberoxyd in Ammoniak und Eindunsten der Lösung erhält man prismatische, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Krystalle dieses Salzes. Bei 100° C. schmelzen sie und verlieren ihr Ammoniak, so dass, wenn die Hitze 279° C. nicht überstieg, reines chlorsaures Silberoxyd zurückbleibt. Schnell erhitzt, zersetzen sie sich unter Explosion und Lichterscheinung. Die Lösung dieses Salzes, mit Kali versetzt, giebt einen grauen Niederschlag von Berthollet'schem Knallsilber.

Chlorsaures Quecksilberoxydul, Hg_2O, ClO_5. Frisch gefälltes Quecksilberoxydul wurde in Chlorsäure gelöst; die Lösung, über Schwefelsäure eingedunstet, lieferte bis zum letzten Tropfen schöne, fast zolllange, prismatische Krystalle, die dem zwei- und zweigliedrigen System angehören, an der Luft aber schnell ihre Durchsichtigkeit und Glanz verlieren und matt werden. Wasser und Alkohol lösen die noch nicht veränderten Krystalle leicht und ohne Rückstand auf, die schon veränderten jedoch mit Zurücklassung eines geringen weissen Rückstandes, der beim Kochen schwarz wurde. — Reibt man das Salz mit Wasser und Chlornatrium zusammen, so erhält man einen weissen Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit reagirt neutral. Das Salz ist hiernach neutrales chlorsaures Quecksilberoxydul. — Erhitzt, giebt dieses Salz bei 250° Sauerstoff ab und setzt sich in ein Gemenge von rothem Quecksilberoxyd und Sublimat um, von dem bei 295° letzteres abdestillirt werden kann, und ersteres, wenn die Temperatur 370° nicht übersteigt, zurückbleibt. Erhitzt man schnell, so geht die Zersetzung plötzlich vor sich und man nimmt auch Chlor unter den Zersetzungsproducten wahr. Die schon von Vauquelin beschriebene unlösliche Modification dieses Salzes erhielt man durch Eindunsten der Lösung des Salzes im Wasserbade bis zur Trockne und Extrahiren der rückständigen krystallinischen Masse mit Wasser, als ein weisses unlösliches Pulver, das, mit Kochsalz und Wasser zusammengerieben, ebenfalls einen weissen Niederschlag von Calomel gab, also kein basisches Salz war, und in Essigsäure sich vollkommen löste. Aus der essigsauren Lösung wurde durch Salzsäure alles Quecksilber als Kalomel gefällt. Es lieferte erhitzt dieselben Zersetzungsproducte wie das lösliche krystallisirte Salz. — Die saure Flüssigkeit, mit der es ausgewaschen war, setzte beim Eindunsten Kalomel in Warzen und basisches chlorsaures Quecksilberoxyd in Krystallen ab. — Mit brennbaren Körpern gemengt, explodirt das chlorsaure Quecksilberoxydul eben so heftig wie das Silbersalz. Das Salz enthält 73,63 Hg_2O und 26,37 ClO_5.

Chlorsaures Quecksilberoxyd, $2HgO$, ClO_5, HO. Durch Auflösen von rothem Quecksilberoxyd in Chlorsäure und Eindunsten der Lösung im Wasserbade erhielt man chlorsaures Quecksilberoxyd in kleinen tafelförmigen Krystallen, die dem viergliedrigen System anzugehören scheinen. Sie sind Octaëder mit vorherrschender gerader Endfläche. — Erhitzt, geben sie zuerst Wasser, später Sauerstoff ab, setzen sich dann in ein Gemenge von rothem Quecksilberoxyd und Sublimat um, von dem letzteres bei 295° C. abdestillirt. Erhitzt man das Salz schnell, so zersetzt sich das Salz plötzlich, und dann tritt auch Chlor unter den Zersetzungsproducten auf. — Mit brennbaren Körpern gemischt, entzündet es sich meist schon beim Mengen, entflammt aber ohne Detonation. Von Wasser wird es in ein lösliches saures und unlösliches basisches Salz zerlegt. Reibt man es mit Chlornatrium und wenig Wasser zusammen, so scheidet sich ein Quecksilberoxychlorid mit rother Farbe aus und die überstehende Flüssigkeit

Digitized by Google

reagirt neutral. Das Salz ist also ein basisches. Es enthält 72,13 p. c. Quecksilberoxyd und 24,91 Chlorsäure.

Chlorsaures Cadmiumoxyd, $CdO, ClO_5, 2HO$. Die durch Fällen von chlorsaurem Baryt mit schwefelsaurem Cadmiumoxyd erhaltene Lösung dieses Salzes gab beim Eindunsten über Schwefelsäure prismatische, sehr zerfliessliche Krystalle, die sich ebenfalls in Alkohol leicht lösten. Bei 80° C. schmelzen sie und geben Wasser, Sauerstoff und Chlor ab. Der Rückstand ist, wenn die Hitze stark genug war, eine graue geflossene Masse, ein Gemenge von Cadmiumoxyd mit Chlorcadmium. Behandelt man diesen Rückstand mit Wasser, so zieht dieses einen Theil Chlorcadmium aus, der andere bleibt, mit dem Cadmiumoxyd zu einem unlöslichen, weissen basischen Chlorcadmium verbunden, zurück, in dem aber das Chlorcadmium so lose mit dem Cadmiumoxyd verbunden ist, dass es schon durch die Kohlensäure der Luft in ein Gemenge von kohlensaurem Cadmiumoxyd und Chlorcadmium verwandelt wird, aus dem letzteres durch Wasser ausziehbar ist. Das Salz enthält 40,56 p. c. Cadmiumoxyd.

Chlorsaures Wismuthoxyd. Die Auflösung von Wismuthoxyd in Chlorsäure zersetzt sich bei der Concentration im Vacuum, indem ein basisches Chlorwismuth zu Boden fällt und unterchlorige Säure sich entwickelt. *(J. f. prakt. Chem. XXX. p. 321–334.)*

Ueber Paracyan und Paracyansilber, von Harald Thaulow.

Der Verf. fand, dass sich Cyansilber, wenn man es in einer Retorte einer langsam gesteigerten Hitze aussetzt, dunkler färbt, schmilzt, schwärzt, ins Sieden geräth und dann von einem Feuer-Phänomen durchfahren wird, ganz so, wie es unter gleichen Umständen mit Berlinerblau, Cyaneisenammonium und Cyaneisenblei der Fall ist. Dabei findet eine äusserst heftige Gasentwickelung Statt, die einen feinen bräunlichen Staub von der Masse selbst mitführt, der sich aber, wenn man ein langes Gasentwickelungsrohr anwendet, daraus niederschlägt, ehe das Gas aus demselben heraustritt, so dass dieses klar und farblos erhalten wird. In der Retorte bleibt ein hellgrauer poröser Körper zurück, der schon früher von Liebig und Redtenbacher beobachtet worden ist, von denen er für Kohlenstoffsilber gehalten wurde, der aber Paracyansilber ist, wobei es aussieht, als werde das Feuer-Phänomen durch den Uebergang des Cyans in Paracyan bedingt.

Das Gas hat nach den von Thaulow damit angestellten Versuchen dieselbe Zusammensetzung und dasselbe specifische Gewicht wie Cyangas; aber es besitzt einen charakteristisch verschiedenen Geruch und es äussert eine stark reizende Einwirkung auf die Schleimhäute in der Nase und Luftröhre, und nach Einathmung von Luft, die mit

einer sehr geringen Menge davon gemengt ist, erfolgt Uebelkeit und Erbrechen *.

Bei — 4° lässt es sich ohne vergrösserten Druck zu einem farblosen Liquidum condensiren, welches in einer sich erhöhenden Temperatur seine Gasform wieder annimmt. Wasser löst das 4fache seines Volums von dem Gase bei + 15° auf, aber diese Lösung zersetzt sich bald, sie röthet dann Lakmuspapier und setzt Paracyan ab Dagegen kann eine Lösung, die nur 1 Volum von dem Gase absorbirt enthält, lange Zeit unverändert aufbewahrt werden. In einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd giebt es einen weissgrauen Niederschlag. Von Kalilauge wird das Gas absorbirt, und eine verdünnte Lauge bekommt dadurch eine gelbe Farbe, eine concentrirte wird dagegen braun und setzt Paracyan ab. Sättigt man gelb gewordene verdünnte Kalilauge so genau wie möglich mit Salpetersäure, so bildet sie, wenn man dann ein aufgelöstes Eisenoxyd-Oxydulsalz hinzufügt, kein Berlinerblau. Ist die Lösung des Eisensalzes concentrirt, und das freie Alkali der Lösung nicht völlig gesättigt worden, se erhält man einen schmutziggrünen Niederschlag der in der Luft allerdings einen Stich ins Blaue bekommt, welcher aber keine Aehnlichkeit mit Berlinerblau hat. Die Niederschläge, welche in der gelben neutralisirten Kalilösung durch Bleioxydsalze und Silberoxydsalze gebildet werden, sind weiss, und bedeutend löslicher in Salpetersäure wie Cyansilber. Thaulow vermuthet in Folge dieser Verhältnisse, dass dieses Gas eine dritte isomerische Modification des Cyans sei.

Wir kennen auch wirklich drei gleich zusammengesetzte, aber in den Eigenschaften sehr von einander abweichende Chloride von Cyan, so dass es sehr möglich wäre, dass deren Ungleichheit in der ungleichen isomerischen Modification des Cyans, welche in jedem derselben enthalten ist, ihren Grund hat.

Thaulow erhitzte Berlinerblau in einer Retorte und sammelte die gasförmigen Producte davon in einer Vorlage auf, wobei das Gas, welches sich nicht condensirte, vollständig von Kali aufgenommen wurde. In der Vorlage und in dem Retortenhalse bildeten sich braune Krystalle von einem Ammoniumsalz, welches mit Metallsalzen dieselben Reactionen hervorbrachte, wie das mit dem Gas von Cyansilber gesättigte Kali. In der Vorlage befand sich ausserdem eine braune Lösung von diesem Salze in Wasser. Dieses Ammoniumsalz roch nach Ammoniak, war aber in der Krystallform nicht dem Cyanammonium ähnlich, und es bedurfte zur Verflüchtigung eine viel höhere Temperatur wie dieses.

Das Paracyan wird erhalten, wenn man das Paracyansilber mit verdünnter Salpetersäure behandelt, in welcher sich das Silber auflöst mit Zurücklassung eines schwarzbraunen Pulvers, welches jedoch

---

* Das so entwickelte Cyangas enthält Silber, vielleicht in Form von $Ag\,Cy_2$; beim Verbrennen setzt es einen Silberspiegel ab. Wr.

Digitized by Google

noch silberhaltig ist, und aus dem es so nicht möglich ist, alles Silber auszuziehen, ohne gleichzeitig das Paracyan zu zerstören. Wird der Rückstand gut ausgewaschen, getrocknet und mit einer Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen, so löst er sich darin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, aus der sich, wenn man sie in Wasser tropft, reines Paracyan niederschlägt, während das Silber in der Lösung zurückbleibt. Nach dem Trocknen ist es braun und pulverförmig. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, aber es löst sich kalt in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, so wie auch in kaustischem und kohlensaurem Alkali. Die Lösungen sind braun gefärbt.

Traulow giebt an, dass der Rückstand von Berlinerblau und von Cyaneisenblei, nachdem sie erhitzt worden sind, bis das erwähnte Feuer-Phänomen Statt gefunden hat, durch anfängliche Behandlung mit Salpetersäure und nachherige Auflösung in concentrirter Schwefelsäure eine braune Flüssigkeit liefert, aus der durch Wasser Paracyan niedergeschlagen wird.

Berzelius hat Cyaneisenblei und Cyaneisenkalium untersucht und die geglühten Rückstände derselben nach der vorgeschriebenen Methode behandelt; aber als er die Säure durch einen Trichter, in dessen Rohr Asbest eingebracht worden war, filtrirte, ging eine wenig gefärbte Flüssigkeit durch, aus der durch Wasser kaum eine Spur von Paracyan gefällt wurde. In dem Trichter blieb Kohle zurück, welche, ausgewaschen und mit kalkhaltigem Kalihydrat geglüht, keine Spur von Ammoniak gab. Es ist also immer am sichersten, dass man Cyansilber zu dieser Bereitung anwendet. Das Silber bekommt man immer wieder.

Das Paracyansilber ist ein aschgrauer, poröser Körper, der beim Reiben mit einem Polirstahle Metallglanz annimmt, ungefähr wie Wismuth. Es lässt sich zum feinsten Pulver reiben, welches eine fast schwarze Farbe hat. In einem Kohlentiegel der Temperatur einer Eisenprobe ausgesetzt verändert es sich nicht. In offener Luft wird es durch die Hitze nur an der Oberfläche zersetzt, so dass diese in Folge von freiem Silber silberfarben wird, aber im Innern bleibt es unverändert. Mit Talkerde umgeben und in der erwähnten hohen Temperatur geglüht, verwandelt es sich in metallische Körner, die kein Paracyansilber mehr enthalten, sondern eine metallische Legirung von Silber mit Magnesium sind. Das Paracyansilber lässt sich mit Quecksilber zusammenschmelzen zu einem grauen krystallinischen Amalgam von besonderer Härte. Das auf die angeführte Weise erhaltene Paracyansilber besteht aus 2 Aequiv. Silber und ein Aeq. Paracyan. (*Berzelius' Jahresber. XXIII. p.* 81—85 *u.* 218—219.)

Schwefelsaures Eisenoxyd-Oxydul, von Abich.

Dieses Salz wird auf folgende Weise erhalten: Man löst 16 Theile reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in Wasser zu

einer nicht gar zu schwachen Lösung auf, vermischt dieselbe mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, erhitzt bis zum Sieden, setzt 1 Theil gewöhnliche starke Salpetersäure und eine concentrirte Lösung von 5 bis 6 Theilen Alaun hinzu. Darauf wird die Lösung im Wasserbade bei einer Temperatur verdunstet, die nicht + 70° übersteigen darf. Während der Verdunstung scheidet sich ein dunkelbraunes Krystallpulver ab, welches, nachdem die Mutterlauge davon wohl abgetropft ist, in gelinder Wärme in einem Wasser aufgelöst wird, welches mit Schwefelsäure stark sauer gemacht worden ist. Die Lösung wird dann langsam abgedunstet, wobei theils auf dem Boden und theils an der Oberfläche schwarze Krystalle gebildet werden, welche zu einer Kruste zusammenwachsen und von Zeit zu Zeit zu Boden sinken. Die Krystalle gehören dem regulären System an und bilden eine Combination des Octaëders und Hexaeders. Das Salz wird dann durch Waschen mit sehr starkem Alkohol von Wasser befreit und rasch getrocknet. Es besitzt eigentlich eine dunkelgrüne Farbe, die sich aber der schwarzen nähert. Die Krystallflächen haben fast Diamantglanz. In trockner Luft, z. B. in einer trocknen verschlossenen Flasche kann es aufbewahrt werden. Aber in gewöhnlicher Luft zieht es Feuchtigkeit an, wodurch es ein mattes Ansehen bekommt, bewirkt durch kleine Krystalle von $Fe_2 O_3$, SO_3, welche seine Oberfläche bedecken. Es besteht aus $3 (FeO, SO_3) + 2 Fe_2 O_3$, $3 SO_3$, und die Krystalle enthalten 2 Atome Salz, verbunden mit 9 Atomen Wasser, welches dann 15,94 p. c. beträgt. Der Versuch gab 14,16 p. c., und da 1 p. c. Wasser als von der in den Krystallen eingeschlossenen Mutterlauge herrührend angesehen werden kann, so enthält 1 Atom Salz vier Atome Wasser. Abich bemerkt, dass dieses Salz nicht erhalten werden kann, wenn nicht ein kleiner Theil Eisenoxyd durch Thonerde vertreten wird, nach seiner Analyse 2,2 p. c. Thonerde gegen 17,65 p. c. Eisenoxyd. Daher wird der Alaun zugesetzt. Wird die Lösung des Salzes in saurem Wasser gar zu schnell verdunstet, so wird dadurch die Bildung dieser Krystalle verhindert, und das Salz scheidet sich in glänzenden Schuppen ab, die einen geringeren Wassergehalt haben. Diess kann vermieden werden, wenn man bei der Wiederauflösung des gefällten Salzes in saurem Wasser $^1/_{16}$ vom Gewicht des angewandten Eisenvitriols krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds zusetzt, von dem jedoch nachher nichts in die Krystalle eingeht. (*Berzelius' Jahresbericht XXIII. p.* 197—199.)

Croft, über einige Haloiddoppelsalze von Cadmium.

Chlorcadmium setzt, wenn es in warmem kaustischem Ammoniak aufgelöst wird, beim Erkalten krystallinische Körner ab, welche aus $Cd Cl, NH_3$ bestehen. Setzt man wasserfreies Chlorcadmium der Einwirkung von Ammoniakgas aus, so wird das letztere mit Wärmeentwickelung absorbirt, und das erstere schwillt dadurch sehr an. Es

Digitized by Google

nimmt 3 Aequivalente Ammoniak auf, von denen es in der Luft wieder 2 verliert,

Mit Chlorkalium vereinigt es sich zu einem Doppelsalze zu einer gleichen Atomenzahl. Dasselbe schiesst aus einer warmen concentrirten Lösung in seidenglänzenden Nadeln an, die Krystallwasser enthalten; lässt man sie aber in der Flüssigkeit liegen, so verschwinden sie allmälig, und werden durch grosse Rhomboëder ersetzt, welche wasserfrei sind.

Mit Chlornatrium wird ein ähnlich zusammengesetztes, sehr leicht lösliches Doppelsalz erhalten, welches unregelmässig in warzenähnlichen Massen anschiesst, die 3 Atome Krystallwasser enthalten.

Mit Chlorammonium erhält man dieselben beiden Verbindungen, wie mit Chlorkalium.

Bromcadmium verhält sich zu Ammoniak gerade so, wie das Chlorür und giebt mit Bromkalium zwei ähnliche Salze, wie beim Chlorcadmium angeführt worden sind.

Jodcadmium giebt ein nicht krystallisirendes, äusserst leicht lösliches Doppelsalz mit Jodkalium, welches aus 1 Atom von jedem zusammengesetzt ist. (*Berzelius' Jahresbericht XXIII. p.* 214—215.)

Analytische Untersuchungen über die Pectinsäure, von P. F. H. Fromberg.

Aus den Untersuchungen des Verf. ergiebt sich einerseits eine Bestätigung der leichten Veränderlichkeit der Pectinsäure durch Behandlung mit Wasser, Säuren und Alkalien, so wie auch der Verf. mehrmals nach längerem Kochen der schwach alkalischen Flüssigkeit durch Säuren gar keinen Niederschlag mehr erhielt, weil sich Metapectinsäure gebildet hatte; andererseits aber findet sich, dass Frémy und Regnault zu wenig C gefunden haben und die eigentliche Formel der Pectinsäure $C_{12} H_8 O_{10}$ ist.

Die untersuchte Säure wurde aus weissen Rüben dargestellt, indem man dieselben schälte, wusch, zerrieb und mit kaltem Wasser behandelte, bis dieses klar ablief. Der geruch- und geschmacklose Rückstand wurde dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht und aus der Flüssigkeit die Pectinsäure durch Salzsäurezusatz als voluminöse Gallerte gefällt, die man mit destillirtem Wasser auswusch und bei 100° trocknete. Diese Pectinsäure hinterliess beim Verbrennen 7 p. c. einer Asche, welche fast ganz aus Kalk besteht. Vermehrt man hiernach den Kohlenstoff der Elementaranalysen im Verhältniss der zurückgehaltenen Kohlensäure, so ist das Resultat der Analysen folgendes:

C	45,14	45,12	12	45,48
H	5,28	5,07	8	4,95
O			10	49,57
				100,00

Ein durch doppelte Zersetzung mit neutr. essigs. Blei dargestelltes Bleisalz enthielt bei 140° 49,81 p. c. Bleioxyd (Sauerstoffverhältniss 7 : 1) und die organische Substanz darin 45,72 C und 5,36 H. Ein auf gleiche Art dargestelltes Kupferoxydsalz enthielt bei 140° 16,01 p. c. Kupferoxyd (Sauerstoffverhältniss 13 : 1) und die darin enthaltene organische Substanz 45,21 C, 4,84 H. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLVIII. pag.* 56—60.)

Arcularius, über die Darstellung des kohlensauren Eisenoxyduls, nach Vallet.

Nach der von Vallet mitgetheilten Vorschrift erhält man ein rein kohlensaures Eisenoxydul, doch ist es nöthig, einige Vorsichtsmaassregeln dabei zu beobachten. Das Präparat wird nämlich leicht mit etwas Oxyd verunreinigt, wenn man nicht die Flasche, worin die Fällung geschieht, vollkommen bis unter den Stöpsel mit dem, mit Zucker versetzten Aussüssungswasser anfüllt, so dass durchaus kein Raum für Luft in derselben übrig bleibt. Diese Vorsicht ist namentlich zu berücksichtigen, wenn man zu dem Aussüssen Umstände halber längere Zeit, vielleicht 3 bis 4 Tage, verwendet. Die Empfindlichkeit der in der Flüssigkeit suspendirten Eisenverbindung gegen die atmosphärische Luft ist grösser, als die spätere Haltbarkeit dieses Präparats vermuthen lassen sollte. Der Verf. hatte in einem Falle nicht so viel destillirtes Wasser durch vorheriges Auskochen von der Luft befreit, um den Hals des tubulirten Kolbens, den er zur Fällung benutzte, völlig anzufüllen. Es blieben etwa 4 bis 5 Zoll noch leer. Um keine Luft zutreten zu lassen, wurde nun dieser Raum mit nicht gekochtem destillirtem Wasser vorsichtig angefüllt. Nach ganz kurzer Zeit war dieser obere Theil der Flüssigkeit deutlich braun gefärbt, und musste schnell entfernt werden.

Verwendet man längere Zeit zum Aussüssen des Niederschlags, so bildet sich doch in der Regel auch bei grosser Vorsicht innerhalb des Gefässes ein brauner Ueberzug von Oxyd an den Wandungen desselben, der das Präparat leicht verunreinigt. Diesem Uebelstande ist aber leicht abzuhelfen, wenn man dann den Niederschlag in ein reines Glas giesst und das Aussüssen von Neuem beginnt.

Es ist nöthig, den Zuckersyrup hierzu mit destillirtem Wasser zu bereiten, es sei denn, dass man Quellwasser hat, welches frei von schwefelsaurem Kalk ist. Man wird auch wohl thun, den Zucker vorher auf schwefelsauren Kalk zu prüfen, indem zuweilen schwefelsaurer Kalk bei der Klärung des Zuckersaftes in denselben hineingeräth und eine auflösliche Verbindung mit demselben bildet. Der Verf. wurde nämlich nach einige Tage langem Aussüssen, wo die Flüssigkeit noch stark auf Schwefelsäure reagirte, darauf geleitet, den Zucker zu untersuchen, und schied aus einer Unze desselben 7,5 Gr. schwefelsauren Kalk aus.

Nach vollendetem Aussüssen bringt man das Präcipitat am besten in einem Pressbeutel von feiner starker Leinwand, den man inwendig und auswendig mit Honig bestreicht, unter die Presse. Sollte auch anfangs etwas Präcipitat mit durchgehen, die Flüssigkeit läuft bald klar, und kann mit einiger Vorsicht gepresst werden, bis die Masse schon einen zusammenhängenden Kuchen bildet, wo sie dann ferner mit Honig gemischt und im Wasserbade unter beständigem Umrühren abgedampft wird.

Die Güte des Präparats erkennt man sowohl an seiner Farbe, die inwendig blassgrünlich sein muss (auswendig ist sie meist etwas dunkler), als auch vorzüglich durch seine farblose Auflösung in Chlorwasserstoffsäure unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure, und durch die für Eisenoxyd- und Oxydulsalze bekannten Reagentien. (*Arch. der Pharm. XXXV. p.* 36—37.

Kleinere Mittheilungen.

Chitin. Lassaigne hat die Oberhautsubstanz des Seidenwurms isolirt und gefunden, dass sie dem Chitin Odier's (Substanz der Käferflügeldecken etc.) sehr nahe steht. Durch Wasser und Alkohol erschöpft erscheint sie weich und häutig. Durch Kochen mit Wasser scheint sie sich nicht zu verändern, doch geht eine kleine Menge stickstoffiger, durch Gerbsäure, Chlor und Alkohol fällbarer Substanz in das Wasser über. In Aetzkalilauge ist sie unlöslich, dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur auflöslich in Salpetersäure, aber ohne Gelbfärbung. Die Unlöslichkeit dieser Substanz, welche man wohl besser Entomaderm nennen würde, als Chitin, in Kalilauge, worin sich alle anderen thierischen Gewebe auflösen, gewährt ein gutes Mittel, sich förmliche Hautskelette ganzer Insecten durch Maceration in Kalilauge darzustellen. Man kann diese Skelette in kurzer Zeit durch unterchlorigs. Kali bleichen, ohne dass sie leiden. Uebrigens ist die Substanz stickstoffhaltig, was Odier leugnete. (*Comptes rendus XVI. p.* 1087—1089). Payen hat sich neuerdings diese Substanz, um sie mit der Pflanzenepidermis (welche bekanntlich in ihren Zellen auch stickstoffige Körper zu enthalten pflegt) zu vergleichen, durch Behandlung von Raupen, Spinnen, Fliegen, Krebsschalen u. s. w. mit Wasser, Aether, Alkohol, Kalilauge und, was die Krebsschalen anlangt, verdünnter Salzsäure, dargestellt. Er fand, dass sie zwar bei trockner Destillation saure Dämpfe, aber bei Behandlung mit schmelzendem Aetznatron Ammoniak giebt. Der Stickstoffgehalt betrug im Chitin der Krebsschalen 8,935 p. c., im Chitin der Seidenwürmer 9,05; der Aschengehalt beträgt circa 1 p. c. Kartoffelnepidermis gab 2,431, Cactusepidermis 2,06 p. c. Stickstoff, die reine Cellulose der Pflanzen enthält bekanntlich keinen Stickstoff. Das Chitin ist wie die Pflanzenepidermis in Kalilauge, Ammoniak und concentrirter Essigsäure unlöslich, unterscheidet sich aber von der Pflanzenepidermis in folgenden Punkten: Es wird von Schwefelsäurehydrat aufgelockert und ziemlich schnell aufgelöst, desgleichen von Salpetersäure mit 4 Aeq. W. und von Salzsäure mit 6 Aequiv. Wasser; allen diesen Agentien widersteht die Pflanzenepidermis lange. Die sauren, durch Ammoniak neutralisirten Chitinlösungen geben mit Gerbstoff

stickstoffhaltige Niederschläge. Chlorkalium zerstört im Kochen das Chitin sehr schnell. (*Comptes rendus XVII. p.* 227—230.)

Cardamom von Ceylon. Wir haben bisher die *Scitamineæ*, welche den ceylonischen oder wilden *Cardamom* liefert, nicht genau gekannt. Die *Grana Paradisi* oder Guineakörner, welche nur aus Afrika kommen, sind davon ganz verschieden. Moon in seiner Flora Ceylons führt zwar eine *Alpinia Cardamomum* und eine *Alpinia Granum Paradisi* an; die Samen der ersten sind aber der gewöhnliche malabarische *Cardamom* und die der zweiten gar keine Paradieskörner, sondern eben der *Cardamom* von Ceylon. Die Verwechselung rührt von mangelhafter Vergleichung der Abbildungen her. Pereira hat sich von der Richtigkeit dieser Ansicht durch Vergleichung ihm unter obigem Namen aus Ceylon zugeschickter Pflanzen mit Früchten überzeugt. Der ceylonische *Cardamom* kommt von *Elettaria major Smith* (*Alpinia granum Paradisi Moon, Zingiber Ensal Gaertn., Cardamomum majus vulgare Clusius*). Rheede's Figur des *Elettari*, welche Linné citirt, um die Synonymie von *Cardamomum minus* und *Elettaria* zu beweisen, passt weder auf die ächten Paradieskörner, noch den ceylonischen *Cardamom*. (*B. Repert. XXIX. p.* 315—324.)

Cathartin. Heerlein hat ganz nach dem Verfahren von Lassaigne und Feneulle das sogenannte Cathartin aus den Sennesblättern dargestellt und sich überzeugt, dass dasselbe nicht allein nicht purgirend wirkt, sondern auch jedenfalls zusammengesetzter Natur ist. Es ist dunkelbraun, weich, amorph, von widerlichem Geruche und säuerlich-bitterm unangenehmen Geschmack; hygroskopisch, n Wasser und Alkohol gut, in Aether nicht löslich; die wässrige Lösung reagirt sauer und wird durch Alkalien dunkler, aber davon eben so wenig gefällt, wie von verdünnten Säuren; sie giebt mit Brechweinstein, Zink- und Kupfervitriol, Platin- und Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, mit Jodtinctur etwas ausgeschiedenes Jod, mit neutr. und basisch essigsaurem Blei Trübungen, mit Galläpfelaufguss einen schmutziggelben Niederschlag; durch Eisenvitriol wird sie dunkler. Beim Verbrennen hinterlässt das C. eine alkalische Asche. (*B. Repert. XXIX. p.* 219—224.)

Linin. Pagenstecher bemerkt, dass nach neueren Beobachtungen das *Linum catharticum* nach dem Verblühen am meisten Linin liefere. Der allgemeinern medicinischen Anwendung dieses drastischen Pflanzenstoffs stehe noch die umständliche Darstellung und geringe Ausbeute entgegen. Um das Linin zu reinigen, wird seine Lösung mit essigsaurem Blei und dann mit Aetzammoniak in geringem Ueberschusse versetzt, das Ganze, ohne zu filtriren, abgeraucht, und aus dem gepulverten Rückstande das reine, hellgelbe Linin durch Aether ausgezogen. — Man kann auch die weingeistige Lininlösung mit ½a kohlens. Ammoniak und Wasser zu einem dünnen Brei anrühren und diesen dann mit rectificirtem Aether schütteln. (*B. Rep. XXIX. p.* 216—219.)

Durch Salmiak gefälltes Kalomel enthält keine Ammoniakverbindung, wie sich Fleischmann wiederholt überzeugt hat. Man muss nur gut auswaschen und zwar am besten durch wiederholtes Schütteln mit destill. Wasser und Decantiren; dann kommt man sicher dahin, dass das Waschwasser auch nicht mehr auf salpeters. Silber reagirt. Auf mehrfach zusammengelegtem Filtrum ist es sehr schwer, den Niederschlag vollständig auszuwaschen. Daher der Irrthum. (*B. Rep. XXIX. p.* 213.)

Digitized by Google

Giorgiolinasamen: Unter diesem Namen kommen nach Ostermaier's Mittheilung die Samen von *Sesamum orientale* und wahrscheinlich auch *S. indicum* aus Aegypten nach Italien und seit 1839, wo die schlechte Mohnernte zwang, sich nach Ersatzmitteln umzusehen, nach Deutschland, um daraus das milde, geschmack- und geruchlose Sesamöl zu pressen. 1 Staro (ungefähr $^1/_3$ Bair. Scheffel) dieses Samens kostet in Triest 10—11½ fl. und liefert 33 Pfd. Oel. (*B. Repert. XXVIII. p.* 377.)

Einwirkung des Ammoniaks auf chromsaure Salze. Bekanntlich erhält man durch Behandlung mehrer neutr. schwefels. Salze der Magnesiagruppe Verbindungen, in denen das Ammoniak in 2 verschiedenen Zuständen auftritt. Ganz ähnliche Resultate erhielten Malaguti und Sarzeaux durch Behandlung basisch chromsaurer Salze derselben Gruppe; es entsteht nämlich chromsaures Ammoniumoxyd, verbunden mit Metalloxyd und Ammoniak, zuweilen auch noch mit Wasser. Ganz dasselbe geschieht mit sauren chromsauren Salzen, nur dass in jenem Falle ein Oxy-Ammoniür, im letzteren gewöhnliches chromsaures Ammoniak als Nebenproduct auftritt. Es wurden so die Verbindungen $2\,CrO_3, NH_4O + 3\,CuO, 3\,NH_3$; $CrO_3, NH_4O + ZnO, NH_3, 4\,HO$; $CrO_3, NH_4O + CdO, NH_3, 2\,HO$; $CrO_3, NH_4O + NiO, NH_3, 3\,HO$ dargestellt. (*Comptes rendus XVII. p.* 977.)

Chinesisches Pflanzenwachs, von *Rhus Succedaneum*, hat Lewy untersucht. Dasselbe ist krystallinisch, glänzend weiss, schmilzt bei 82,5 C, giebt bei trockner Destillation ein weisses Destillat von anderer Zusammensetzung, löst sich sehr wenig in kochendem Alkohol und Aether, aber leicht in Naphtha. Durch kochende Kalilauge ist es leicht verseifbar, verbindet sich auch mit Baryt; durch Verbindung mit Bleioxyd liess sich kein Glycerin abscheiden. Die Zusammensetzung dieses Wachses ist folgende:

C	80,60	80,71	72 = 5400		80,59
H	13,13	13,49	72 = 900		13,43
O			4 = 400		5,97
			6700		100,00

Bei Erhitzung des Wachses mit Kalikalk entwickelt sich Wasserstoffgas und es entsteht das Kalisalz einer neuen Säure, die sich in rein weissen Krystallen, welche bei 80° C. schmelzen, abscheiden lässt und besteht aus:

C	78,11	78,49	72 = 5400		78,26
H	12,99	13,21	72 = 900		13,04
O			6 = 600		8,69
			6900		100,00

Durch Behandlung mit Salpetersäure scheint dieses Wachs ähnliche Producte zu geben, wie das Bienenwachs, unter andern auch eine flüchtige, in ihren wesentlichen Eigenschaften mit der Buttersäure übereinkommende Säure. — Der hohe Schmelzpunkt dieses Pflanzenwachses würde dasselbe praktisch sehr nutzbar machen, um dadurch den Schmelzpunkt zu leicht schmelzbarer Fette Behufs der Kerzenfabrikation zu erhöhen. (*Comptes rendus XVII. p.* 978—980.)

Versuche über den Magensaft und das Pepsin. Payen hat zuerst einige Versuche über die vergleichungsweise Wirkung von Magensaft und verdünnter Salzsäure angestellt, aus denen sich wieder ergab, dass die letztere gar nicht verdaut, sie löst das Muskelgewebe nicht auf, beraubt den Leim nicht seiner Coagulirbarkeit, löst aus den Knochen nur die Erden auf, während der Magensaft das ganze Knochengewebe auflöst u. s. w. — Versuche, welche Valentin in Paris in Gegenwart von Magendie über die Wirkung der durch verdünnte Salzsäure aus Kalbsmagen erhaltenen Pepsinflüssigkeit anstellte, gaben lauter negative Resultate, eben so wenig wollte es dem Verf. gelingen, nach Schwann's Methode das Pepsin zu erhalten. Dagegen hat er neuerdings noch zwei Methoden, die er aber nicht beschreibt, aus einem sehr kräftigen Magensafte eine gummiartige, durchsichtige, weissliche, in W. leicht lösliche Substanz erhalten, welche er **Gasterase** nennt und welche mehr als ihr 300faches Gewicht gekochtes Rindfleisch aufzulösen im Stande war. (*Comptes rendus XVII. p.* 654—656.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Allen Pharmaceuten, welche die Stöchiometrie in kurzer Zeit gründlich studiren wollen, empfehlen wir einen soeben bei uns erschienenen

Katechismus der Stöchiometrie

für

Pharmaceuten, studirende Mediciner, Chemiker und Techniker

von

Albert Frickhinger.

Lexicon 8. 120 S. 1 fl. oder 17½ Ngr. (14 gGr.)

Dieser seine Aufgabe erschöpfend behandelnde Katechismus liefert einen neuen Beweis, wie sehr gerade für diesen Gegenstand die katechetische Form zum gründlichen Unterrichte den Vorzug vor allen anderen Lehrmethoden habe.

Nördlingen, den 14. Jan. 1844.

C. H. Beck'sche Buchhandlung.

Bei **E. B. Schwickert** in Leipzig ist so eben erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Die pharmaceutische Waarenkunde und Waarenbereitung aus dem Pflanzenreiche in der Auffindung, Erkennung, Cultur und Zurichtung aller officinellen Pflanzen zum Verbrauche in Apotheken. Ein Handbuch für Apotheker, Droguisten, Kaufleute, Landwirthe und Gartenbesitzer von C. Reicholdt, resignirtem Apotheker und Gutsbesitzer, und J. C. v. Reider, Gutsbesitzer, vieler gelehrten Gesellschaften Mitgliede. Nebst einer Terminologie der Botanik von Dr. A. B. Reichenbach, Lehrer der Naturgeschichte in Leipzig, Mitglied der naturforschenden und polytechnischen Gesellschaft daselbst und Ehrenmitglied der naturforschenden Gesellschaft zu Görlitz. gr. 8. geh. 1 Rthl. 7½ Ngr. 1 Rthl. 6 gGr.

Das hier angezeigte Werk umfasst nicht allein die Kundgebung aller Merkmale zur richtigen Erkennung der pharmaceutischen Waaren aus dem Pflanzenreiche, sondern enthält auch die Cultur aller pharmaceutischen Pflanzen, somit den vollkommensten Apothekergarten. Nur zwei Meister ihres Faches geben ihre langjährigen Erfahrungen kund, daher man dazu volles Vertrauen haben darf. Es ist dieses Werk aber auch, seinen Gegenstand in allen Zweigen, sowohl der inländischen als ausländischen Pflanzen ganz umfassend, das erste in der deutschen Literatur, und dem Kaufmanne, dem Droguisten, wie jedem Landwirthe und Gartenbesitzer, aber auch vorzüglich dem Apotheker unentbehrlich, letzterem gewiss sehr erwünscht, indem über manche bisher unbekannte Gegenstände die genaueste Gewissheit, und in allen Pharmakopöen vorkommende botanische Unrichtigkeiten — nunmehr klar und deutlich gehoben sind.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.

Pharmaceutisches Central Blatt.

21. Febr. 1844. № 8.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. A. Buchner sen., über Chlorwasser, seine Bereitung und die Bestimmung seines Chlorgehalts. — Ueber Darstellung der Chromsäure in schönen Nadeln, und des Chromoxyds in Gestalt aufgerollter Theeblättchen, von Böttger. — F. L. Winckler, über Abstammung und chemische Constitution der *China california*. — Buchner sen. und Trautwein, über Bleiessig. — Trautwein, über Darstellung des Eisenoxydhydrats und des *Liq. ferri oxydi*. — Landerer, über das Hadschy der Türken.

KL. MITTH. Cinchovatin. — *China Pitoya*. — Pfeffermünzstearopten. — *Liquor oxydi ferri oxychlorici*. — Zersetzung des Chlornatriums durch Schwefelsäure. — Wirksamkeit der Kohle als Abscheidungsmittel von Metalloxyden. — *Sanguinaga albipunctata*. — Blaues Jodblei. — Befreiung des kohlens. Kalis durch kohlens. Silberoxyd von Chlor. — Auffallende Krystallisationserscheinung bei Bildung des Chlorbleis. — Einwirkung des Jods auf Bleioxyd.

A. Buchner sen., über Chlorwasser, seine Bereitung und die Bestimmung seines Chlorgehalts.

Es wird neuerdings zuweilen über die ungleiche Beschaffenheit dieses jetzt sehr in Aufnahme kommenden Mittels geklagt. Diess veranlasste den Verf. zu Mittheilung seiner Erfahrungen über die Darstellung desselben.

Vergleichung der Vorschriften verschiedener Pharmakopöen:

Nach der Baierischen Pharmakopöe soll auf 4 Th. Kochsalz nur 1 Theil Braunstein genommen und das Chlor daraus mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche mit 6 Theilen Wasser verdünnt wurde, entwickelt und in zwei Woulf'sche Flaschen, worin sich 40 Theile Wasser befinden, geleitet werden. Es ist leicht zu berechnen, dass nach dieser Vorschrift, welche wohl Niemand mehr befolgt, zu wenig Braunstein und Schwefelsäure genommen wird, um das Kochsalz vollständig zu zerlegen und zugleich zu verhindern, dass zugleich Chlorwasserstoffsäure mit übergeht, die das Präparat verunreinigt. Diese Vorschrift scheint übrigens durch eine Modification derjenigen des Pariser Codex von 1818 entstanden zu

Digitized

sein, denn dieser schrieb vor auf 1000 Kochsalz, 250 Braunstein, 1000 concentrirte Schwefelsäure mit 500 Wasser verdünnt zu nehmen und das Chlorgas von 40,000 Theilen Wassers absorbiren zu lassen.

Dasselbe fehlerhafte Verhältniss von 1 Theil Braunstein auf 4 Theile Kochsalz steht auch in der Oesterreichischen Pharmakopöe von 1834, indessen ist die Schwefelsäure auf 6 Theile berechnet; auch soll man das Chlor durch kaltes Wasser, welches in mehrere Woulf'sche Flaschen vertheilt ist, absorbiren lassen, so dass man den Inhalt der ersten Flasche am Ende der Operation weggiesst, wodurch bezweckt wird, dass man das Chlorwasser frei von Salzsäure erhält.

Die Preussische Pharmakopöe schreibt vor, das Chlorgas (aus einem Gemische von 3 Theilen Kochsalz, 1 Theil Braunstein, 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser bei gelinder Wärme entwickelt) in Flaschen zu leiten, welche mit kaltem destillirten Wasser angefüllt in eine pneumatische Wanne gestürzt werden, so dass zwei Drittel des Wassers dem Volum nach vom Gase verdrängt werden und nur ein Drittel Wasser zurückbleibt, welches man dann durch Schütteln in der verschlossenen und umgestürzten Flasche mit dem Chlorgase zu sättigen sucht. Bei dieser Vorschrift, nach welcher auch das quantitative Verhältniss der Ingredienzien etwas besser bestimmt ist, wird vorausgesetzt, dass 1 Volumtheil kalten Wassers im Stande ist, 2 Volumtheile Chlorgas aufzunehmen, was auch seine Richtigkeit hat. Diese Methode gewährt den doppelten Vortheil, dass man bei genauer Befolgung ein stets gleiches und vollkommen gesättigtes Chlorwasser erhält, welches nicht mit Salzsäure verunreinigt werden kann, vorausgesetzt, dass man bei und nach der Operation den Einfluss des Sonnenlichtes möglichst abhält. Indessen lässt sich daran tadeln, dass das Verhältniss des Braunsteins zum Kochsalze auch zu gering ist.

Aus diesem Grunde hat Pfaff in seiner Schleswig-Holsteinischen Pharmakopöe auf 6 Theile Salz 3 Theile Braunstein und 5 Theile concentrirter Schwefelsäure mit 5 Theilen Wasser verdünnt, vorgeschrieben, so dass auf 3 Theile Salz $1^1/_2$ Braunstein und $2^1/_2$ Schwefelsäure kommen.

Die Hannöversche Pharmakopöe lässt auf 16 Unzen Salz 16 Unzen Braunstein und 24 Unzen Schwefelsäure nebst 12 Unzen Wasser nehmen, so dass auf 3 Theile Salz 3 Theile Braunstein und $4^1/_2$ Theile Schwefelsäure kommen, und man sicher ist, alles Chlor zu bekommen.

Die Verfasser der Dänischen Pharmakopöe vom Jahre 1840 haben das Verhältniss von Salz und Braunstein zu gleichen Aequivalenten berechnet und vorgeschrieben, dass man das Chlorgas aus 12 Theilen Salz durch 9 Theile Braunstein und 20 Theile Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt wird, austreiben und auf dieselbe Weise, wie in der Preussischen Pharmakopöe vorgeschrieben wurde, von $^1/_3$ Volumen Wasser absorbiren lassen soll.

In der Badenschen Pharmakopöe finden wir wieder ein zu geringes Verhältniss von Braunstein, nämlich auf 3 Theile Salz nur 2 Theile, dagegen aber 5 Theile concentrirte Schwefelsäure, welche man mit der Hälfte Wassers verdünnen soll. Das Chlorgas wird gleichfalls nach der *Pharm. borus.* durch Schütteln mit $^1/_3$ Volumen Wasser verbunden.

Die *Pharmacopoea universalis* von Geiger respective Mohr enthält zwei verschiedene Vorschriften: Nach der einen soll man das Chlor aus 4 Unzen Salz durch 3 Unzen Braunstein (also zu gleichen Aequivalenten berechnet), und 8 Unzen concentr. Schwefelsäure mit 4 Unzen Wasser verdünnt, entwickeln und in drei bis vier Woulf'sche Flaschen leiten, wovon die erste kleinere etwas Kalilauge enthält, um die allenfalls mit übergehende Salzsäure zu binden; in die übrigen 2 oder 3 Flaschen soll man 16 *U.*, also 192 Unzen kaltes destillirtes Wasser vertheilen, um das gereinigte Chlor absorbiren zu lassen. Da der Braunstein, wie man ihn gewöhnlich anwendet, kein reines Manganhyperoxyd ist, so sind 3 Theile desselben auf 4 Theile Kochsalz etwas zu wenig. Nach der zweiten Vorschrift entwickelt man das Chlorgas aus 4 Unzen Salzsäure durch 1 Unze Braunstein, und lässt es nach der Methode der Preuss. Pharmakopöe von $^1/_3$ Vol. Wasser absorbiren.

Vergleichen wir nun diese verschiedenen Vorschriften, so ergiebt sich, dass man nach jeder ein gleich gutes und gleich gesättigtes Chlorwasser bereiten kann, wenn man auf die Temperatur des Wassers Rücksicht nimmt; wenn man ferner dafür sorgt, dass immer ein Ueberschuss an Chlorgas entwickelt wird, um das Wasser vollkommen zu sättigen; wenn man die Absorption so vor sich gehen lässt, dass eine Verunreinigung des Präparats mit Salzsäure vermieden wird, und wenn man den Einfluss des Sonnenlichtes und aller anderen Agentien, welche auf das Wasser zersetzend einwirken können, sorgfältigst vermeidet. Unerlässlich ist es, dass man das Chlorwasser in mit gutschliessenden Glasstöpseln versehenen Glasflaschen an einem finstern Orte aufbewahrt.

Methode des Verfassers. Der Verf. hat sich überzeugt, dass auch ohne alles Waschen das Chlorgas salzsäurefrei ist, wenn man nur eine zu starke Erwärmung des Gemisches vermeidet und den Braunstein im gehörigen Ueberschusse anwendet. Er entwickelt sein Chlorgas aus 1 Th. Braunstein, 3 Th. roher Salzsäure von 1,130* und 1 Th. Wasser, und lässt es von 28 Th. Wasser absorbiren, wobei er das Chlor möglichst langsam durch das Wasser gehen lässt, die ganze Operation aber in einem schwarz umhüllten Glase an einem dunkeln Orte vornimmt. Geht man davon aus, dass 1 Vol. Wasser

* Dieses Verhältniss hat auch der *Cod. medic. Hamburg.*, dieser lässt aber das Chlor von seinem gleichen Vol. Wasser absorbiren. Der neue französische *Codex* schreibt 4 Th. Salzsäure auf 1 Th. Braunstein vor, wobei auf völlige Reinheit des letztern gerechnet sein muss.

Digitized by Google

im Mittel 2 Vol. Chlorgas aufnimmt (also 1000 Gew. Theile Wasser 6,34 Gew. Theile Chlor), so würde man allerdings mit dem aus 3 Th. Salzsäure von 1,130 entwickelten Chlorgase 55 Theile Wasser sättigen können. Da jedoch die Ingredienzien sehr wohlfeil sind, so zieht Buchner eine kleine Verschwendung derselben vor, um sicher zu sein, dass das Chlorwasser jederzeit ganz gesättigt ausfällt, weil das Chlorgas nicht so leicht und so schnell vom Wasser condensirt wird, wie die Chlorwasserstoffsäure. Uebrigens lässt sich jede Verschwendung leicht vermeiden, wenn man den Chlorüberschuss in Kalkhydrat gehen lässt, um zugleich Chlorkalk als Nebenproduct zu bekommen, und von dem Chlorgeruche nicht belästiget zu werden.

Dass ein Ueberschuss von Chlor nöthig sei, um unter gewöhnlichen Umständen ein damit gut gesättigtes Wasser zu erhalten, lehrte auch ein absichtlich angestellter Versuch, bei welchem auf obige 112 Unzen Wasser nur 6 Unzen Salzsäure und 2 Unzen Braunstein genommen wurden, ein Verhältniss, welches der Rechnung nach noch immer mehr als hinreichend gewesen wäre, um ein vollkommen gesättigtes Chlorwasser zu erzeugen. Dessen ungeachtet und bei aller Sorgfalt und Aufmerksamkeit hielt dieses Chlorwasser keinen Vergleich mit dem nach obigem Verhältnisse dargestellten aus, es war blässer und eine vergleichende chlorometrische Probe zeigte einen geringeren Chlorgehalt als der Rechnung nach hätte vorhanden sein sollen.

Chlorgehalt des Chlorwassers. Nach Prlouze kann bekanntlich 1 Vol. Wasser je nach der Temperatur 0,6 (bei 70°) bis 2,7 (bei + 10°) Vol. Chlorgas aufnehmen*. Dettmer fand bei 15° 2 Vol. oder auf 1000 Grm. Wasser 6,63 Grm. Chlor. Diess würde per Unze 3 Gran Chlor geben, was aber nie erreicht wird, da beim Uebergiessen des Chlorwassers in andere Gefässe viel verloren geht. In dem dispensirten Chlorwasser kann man durchschnittlich höchstens 2,5 Gran Chlor per Unze annehmen.

Prüfung des Chlorwassers: 1) Auf Metallgehalt: geschieht am besten durch Verdunsten.

2) Auf Salzsäure: Reines Chlorwasser braust nicht mit kohlensaurem Kali. Von der durch Wackenroder und Herzog empfohlenen Probe mit Kalomel ist neulich die Rede gewesen.

3) Auf seinen reellen Chlorgehalt. Die bekannten chlorometrischen Methoden reichen hier nicht aus, da sie nur dann genaue Resultate geben können, wenn man ein fertiges Musterwasser zu Vergleichung und Graduirung der Röhre vor sich hat. Wittstein hat auf Buchner's Veranlassung folgende Versuche über die Anwendbarkeit der Metalle zur Chlorbestimmung in diesem Falle angestellt.

Da das Kupfer mit Chlor sehr leicht sich verbindet und unter den für den gedachten Zweck brauchbaren Metallen das wohlfeilste

---

* Unter + 10° mindert sich die Absorption, daher es schon darum, abgesehen von Chlorhydratbildung, ganz unpassend ist, das Wasser bei Darstellung des Chlorwassers künstlich zu erkälten.

Digitized by Google

ist, so wurde damit der Anfang gemacht. Man wog 9 Unzen (270 Grammen) von dem gewöhnlichen officinellen Chlorwasser in ein mit Glasstöpsel versehenes Fläschchen und stellte einen blanken, genau gewogenen Kupferstreifen hinein. Das luftdicht verschlossene Gläschen wurde mit Papier umwickelt in einen finstern Schrank gestellt, täglich umgeschüttelt und durch Lüften des Stöpsels und Beriechen geprüft. Es vergingen 10 Tage, bis der Chlorgeruch gänzlich verschwand; auch hatte sich nicht blos Kupferchlorür, welches z. Theil den Metallstreifen bedeckte und den Process verzögerte, gebildet, sondern auch Kupferchlorid befand sich in der Auflösung und ertheilte derselben eine bläuliche Farbe; endlich, als man das Chlorür weggewaschen hatte, zeigte sich der Metallstreifen noch mit einer schwärzlichen Schicht bedeckt, welche wahrscheinlich ein Subchlorür war, übrigens mit Salzsäure leicht entfernt werden konnte. Indessen wurde versucht, aus dem Gewichtsverluste, welchen der Kupferstreifen erlitten hatte, den Chlorgehalt des Chlorwassers zu berechnen, in der Voraussetzung, dass das Chlorid und Subchlorür sich gegenseitig compensiren, und dass mithin sämmtliches Chlor als Kupferchlorür vorhanden sei. Allein das Resultat dieser Berechnung war nur 2,299 Chlor in 1000 Gewichtstheilen, was zu wenig zu sein schien.

Der Versuch wurde mit einem absichtlich für diesen Zweck bereiteten schwächern Chlorwasser wiederholt, zu welchem man das Chlor nur aus 6 Unzen Salzsäure durch 2 Unzen Braunstein entwikkelte und in 112 Unzen Wasser leitete. Die Kupferprobe gab auch diessmal wieder die oben bemerkten Erscheinungen, und es berechnete sich aus dem Gewichtsverluste des Kupfers gar nur ein Chlorgehalt von 1,589 in 1000 Theilen des schwächern Chlorwassers.

Ungeachtet dieses nicht ganz günstigen Erfolgs glaubt B. doch, dass die Kupferprobe vorzüglich geeignet sei zur quantitativen Bestimmung des freien Chlors, und dass es nur einiger Verbesserung in dem Verfahren bedürfe, um vollkommen zu entsprechen; dass man nämlich, um die Zeit abzukürzen, nur die Berührungsflächen zu vermehren, also statt Blech lieber Feilspäne oder präcipitirtes Kupfer zu nehmen, die vollkommene Ausbildung des Chlorürs am Ende durch gelinde Wärme zu unterstützen brauche, und dass ein Zusatz von Salzsäure nothwendig sei, um alles Chlor als Kupferchlorür aufzulösen und die Wägung des Metallrückstandes bequem zu machen,

Da das Quecksilber beim Schütteln mit einer wässerigen Flüssigkeit in äusserst feine Kügelchen zertheilt wird und dadurch unendlich mehr Berührungspunkte darbietet, als das zusammenhängende Kupfer, so war zum Voraus zu erwarten, dass es zur Bestimmung des Chlorgehalts im Chlorwasser ganz vorzüglich geeignet sei, um in kurzer Zeit zu einem Resultate zu gelangen, nur mit dem Unterschiede, dass hier das Chlor aus der Gewichtszunahme des Quecksilbers berechnet werden muss, weil sich ein unauflösliches Chlorür bildet. In dieser Absicht wurden zuerst 270 Grammen (4320 Gran) des gewöhnlichen schon über 4 Wochen alten Chlorwassers mit 185 Gran Quecksilber anhaltend geschüttelt. Schon nach 2 Stunden war der Chlor-

geruch verschwunden und das Quecksilber in ein graues Pulver verwandelt, welches gut getrocknet 187,20 Gran wog, so dass aus dieser Gewichtsvermehrung nur 0,50 Chlor auf 1000 Chlorwasser berechnet werden konnten, was offenbar ein ganz falsches Resultat war. Der Grund hiervon konnte indessen bald aufgefunden werden, denn die von dem grauen Quecksilber, woraus sich keine Metallkügelchen absonderten, abfiltrirte Flüssigkeit reagirte deutlich sauer und enthielt Quecksilber aufgelöst, welches mit Zinnchlorür gefällt 10,40 Gran betrug, und einer Menge von 12,20 Gran Quecksilberchlorür, oder 14,00 Chlorid entsprach. Um also aus dem Versuche die an Quecksilber gebundene Menge Chlor zu bestimmen, mussten obigen 187,20 noch 12,20 Gran Quecksilberchlorür beigerechnet werden, wonach sich in Allem 10,88 Grammen Chlor auf 3360 Grammen Chlorwasser, also 3,238 auf 1000 ergaben, ein Verhältniss, welches zwar der Wahrheit näher stand, als das Resultat der Kupferprobe, aber gewiss auch noch nicht genau war. Die bedeutende Menge Quecksilberchlorid, welche bei diesem Versuche in Auflösung geblieben war, liess vermuthen, dass die Menge des Metalls verhältnissmässig noch mehr, und zwar bis zur Abscheidung von Quecksilberkügelchen vermehrt werden müsse, um alles Chlor in unauflösliches Chlorür zu verwandeln. Es war zwar in dem grauen Niederschlage auch ein gewisser Metallüberschuss vorhanden gewesen, was aus der Farbe zu ersehen war, allein es scheinen darin die unendlich kleinen Kügelchen desselben von einer Kalomelhülle so sehr eingeschlossen gewesen zu sein, dass sie auf das aufgelöste Chlorid nicht mehr wirken konnten.

Um darüber ins Klare zu kommen, wurde der Versuch mit einem frisch bereiteten Chlorwasser wiederholt, wozu man aber, um die Sättigungsverhältnisse zu vergleichen, auf 6 *A.* (112 Unzen) Wasser nicht wie gewöhnlich 12 Unzen Salzsäure und 4 Unzen Braunstein, sondern nur 9 Unzen Salzsäure von der angegebenen Stärke und drei Unzen Braunstein genommen hatte. Dieses Chlorwasser schien, so weit es nach Farbe und Geruch beurtheilt werden konnte, gut gesättigt zu sein. 9 Unzen desselben wurden mit ½ Unze Quecksilber geschüttelt, welches sich bald in ein graues Pulver verwandelte, woraus sich keine Metallkügelchen mehr absonderten; daher wurde noch eine grössere Menge Quecksilber hinzugegossen und das Schütteln fortgesetzt, bis aller Chlorgeruch verschwunden war. In der Ruhe sonderte sich etwas laufendes Quecksilber von dem grauen Pulver ab, was zum Beweise diente, dass diessmal eine hinreichende Menge vorhanden war, um alles Chlor als Kalomel zu fällen. In der That war in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spur von Quecksilber mehr zu entdecken, denn Schwefelwasserstoff, so wie Zinnchlorür veränderte nichts; auch war keine Salzsäure in dem Chlorwasser vorhanden, denn das Lakmus wurde nicht geröthet und mit salpetersaurem Silber erfolgte nur eine sehr leise Trübung. Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde der graue Niederschlag sammt dem laufenden Quecksilber gesammelt, getrocknet und gewogen. Es ergaben sich 13,1 Gran Chlor, welches sich mit dem Quecksilber verbunden hatte, und es be-

Digitized by Google

rechneten sich 3,03 Theile Chlor in 1000 Theilen oder 1,454 Gran in einer Unze des geprüften Chlorwassers. Da dieser Gehalt kein gesättigtes Chlorwasser anzeigt, so folgt daraus, dass man, um ein solches zu erzeugen, entweder einen bedeutenden Ueberschuss an Chlorgas in das Wasser leiten, oder einen stärkern als den gewöhnlichen Luftdruck in Anwendung bringen muss.

Dieser Versuch beweist übrigens, dass sich durch Schütteln mit metallischem Quecksilber alles freie Chlor aus einer wässerigen Flüssigkeit abscheiden lässt, sobald das Metall in einem solchen Ueberschusse genommen wird, dass sich ein Theil desselben im freien Zustande abscheidet. Sollte sich bei einer unzureichenden Menge Quecksilber auflösliches Chlorid (Sublimat) gebildet haben, so dürfte man nur die Menge des Metalls vermehren, um alle Chlorverbindung zu fällen. Davon überzeugte man sich auch durch einen andern Versuch, welcher lehrte, dass Quecksilbersublimat in einer wässerigen Auflösung mit überschüssigem Quecksilber geschüttelt, völlig präcipitirt wird, und dass die abfiltrirte Flüssigkeit keine Spur von Chlor und Quecksilber mehr enthält.

Da das Kalomel durch Schütteln mit Chlorwasser ein dem vorhandenen freien Chlor entsprechendes Aequivalent Quecksilberchlorid bildet, welches aufgelöst wird, so bietet es ebenfalls eine Chlorwasserprobe zur quantitativen Bestimmung des Chlors dar. B. wird auch darüber Versuche anstellen lassen. (*B. Rep. XXXI. p.* 164—196.)

Ueber Darstellung der Chromsäure in schönen Nadeln, und des Chromoxyds in Gestalt aufgerollter Theeblättchen, von Boettger.

Um nach dem durch Warrington abgeänderten Fritzsche'schen Verfahren die Chromsäure in schönen Krystallen zu gewinnen, verfährt man am besten folgendermassen: Man bereite sich in der Siedehitze eine vollkommen gesättigte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali, lasse diese ungefähr 24 Stunden ruhig stehen, d. h. so lange, bis man bei mittlerer Temperatur keine Abscheidung von festen Krystallen mehr bemerkt. Von dieser in mittlerer Temperatur vollkommen gesättigten Lösung nimmt man genau einen Raumtheil und giesst sie nach und nach in einem dünnen Strahle zu 1½ Raumtheilen concentrirter englischer Schwefelsäure, unter fortwährendem Umrühren der Säure. Ist Alles eingetragen, so bedeckt man das Porcellangefäss, worin die Mischung vorgenommen wurde, augenblicklich mit einer gut schliessenden Holzplatte und lässt das Ganze ruhig stehen. Schon nach Verlauf von 1 bis höchstens 3 St. sieht man die Chromsäure in dem bis dahin erkalteten Gefässe in grossen, schön dunkelcarmoisinroth gefärbten Nadeln vollständig herauskrystallisirt. Die Krystalle sitzen ziemlich fest an den Innenwänden der Porcellanschale, so dass man mit grosser Leichtigkeit die

Digitized by Google

übrige darüber stehende dunkel gefärbte Flüssigkeit, die man noch recht gut zur Entfärbung des Phosphors (nach Wöhler's Angabe) benutzen kann, davon durch schwaches Neigen des Gefässes abgiessen kann. Ist diess geschehen, so bringt man die Krystalle mit einem Porcellan- oder Glasspatel auf poröse Ziegelsteine und bedeckt sie mit einer weiten Glasglocke, bis sie vollkommen trocken erscheinen, was schon nach Verlauf von 24 Stunden geschehen zu sein pflegt. Eine so dargestellte, schön in Nadeln krystallisirte Chromsäure enthält nur noch Spuren von Schwefelsäure und kann leicht, Behufs analytischer Versuche, durch blosses einmaliges Auflösen in wenigem W. und Umkrystallisiren über Schwefelsäure vollkommen rein gewonnen werden.

Arnold Maus scheint zuerst beobachtet zu haben, dass, wenn man doppelt-chromsaures Ammoniak gelinde erhitzt, eine momentane Zersetzung der ganzen Masse eintritt, so zwar, dass nur reines Chromoxyd im Rückstande bleibt. Vermehrt man kurz vor dem Eintritte der Zersetzung jenes Salzes die Hitze plötzlich, so soll, einer frühern Mittheilung von Unverdorben und Wöhler zufolge, diese Zersezzung sogar mit einer glänzenden Feuererscheinung verbunden sein. Boettger hat bei dieser Zersetzung zufällig folgende Beobachtung gemacht:

Man stelle sich aus der vorhin angegebenen, in Nadeln krystallisirten Chromsäure krystallisirtes doppelt-chromsaures Ammoniak dar. Zu dem Ende löse man jene Säure in wenig Wasser auf, theile das Ganze in 2 Hälften, neutralisire die eine genau durch Ammoniak und setze zu dieser die andere Hälfte der Säure hinzu, stelle dann das Schälchen, worin die Mischung vorgenommen, über Schwefelsäure und bedecke das Ganze mit einer Glasglocke. Das doppelt-chromsaure Ammoniak gewinnt man, wenn man mit nicht gar zu geringen Quantitäten operirt, auf diese Weise nach Verlauf von 1 oder 2 Wochen in grossen granatroth gefärbten Krystallen, die, auf doppelt zusammengelegtem Fliesspapier in mittlerer Temperatur getrocknet, sich als vollkommen luftbeständig zeigen. Bringt man nun ungefähr 8 Gr. dieses krystallisirten (nicht gepulverten) Salzes in ein flaches Platinschälchen oder auf den Deckel eines porcellanenen Glühtiegelchens, den man, mit einem Zängelchen festhaltend, einige Secunden lang der Flamme einer einfachen Spirituslampe aussetzt, so sieht man sehr schnell eine höchst energische, aber vollkommen gefahrlose, mit einer starken Feuererscheinung begleitete Reaction eintreten, die Krystalle blähen sich nämlich auf und aus jedem derselben sieht man gewaltsam nach allen Richtungen hin grüne voluminöse Massen von Chromoxyd hervorquellen, die ihrer Form nach eine so frappante Aehnlichkeit mit aufgerollten Theeblättern haben, dass selbst ein Kenner dadurch sich täuschen lassen dürfte. Hält man das Platinschälchen gleich bei Beginn jener auffallenden Reaction über einen flachen Porcellanteller, so lässt sich das ganze feste Zersetzungsproduct (das reine Chromoxyd) vollkommen unbeschädigt auffangen. B. pflegt den Versuch gewöhnlich, wenn von der Dar-

Digitized by Google

stellung des Chromoxyds die Rede ist, anzustellen und verbindet damit gleichzeitig noch folgenden. Man menge nämlich recht innig 48 Gewichtstheile Schiesspulver mit 240 Th. vollkommen staubtrocknem doppelt-chromsaurem Kali und 5 Th. eben so trocknem Salmiak, pulvere Alles recht sorgfältig und siebe es durch ein ganz feines Haarsieb. Füllt man mit dieser trocknen Masse ein unten etwas spitz zugehendes Weinglas, bedeckt diess mit einem flachen Eisenbleche und dreht dann das Glas um, so lässt sich bei etwas vorsichtiger Manipulation der Inhalt des Glases in Gestalt eines Kegels aufrichten. Legt man auf diesen dann ein kleines Stück brennenden Schwammes, so sieht man den ganzen Kegel bis zur Basis herab, gleich einem kleinen feuerspeienden Berge, langsam verglimmen. Laugt man hierauf die noch glühende rückständige grauschwarz aussehende Masse mit Wasser aus, so resultirt ein prachtvoll hellgrün aussehendes Chromoxyd in Pulverform. (*J. für prakt. Chem. XXX. p.* 263—267.)

F. L. Winckler, über Abstammung und chemische Constitution der *China californica*.

Die untersuchte Rinde war dem Verf. als *China nova* zugekommen. Sie stimmt mit den in Goebel's Waarenkunde gegebenen Abbildungen und Beschreibungen vollkommen überein. Röhrenförmige, cascarillartige Stücken, wie Batka angiebt, fand der Verf. nicht darunter; wohl aber sind ihm, einer *China lima* beigemengt, solche cascarillähnliche Stücken von *China nova surinamensis* vorgekommen. Batka leitete die *China californica* von einer *Portlandia*, Decandolle von *Buena obtusifolia* ab und Geiger hielt sie für identisch mit *China nova brasiliensis*. Die *China californica* unterscheidet sich aber von der letztern bestimmt dadurch, dass sie kein Chinovabitter enthält.

Das kalte wässrige Infusum der Rinde ist hellbraunroth, klar, schmeckt schwach bitter, riecht loheartig, reagirt weder sauer noch alkalisch; wird von Gerbstoff, Quecksilberchlorid und Brechweinstein nicht verändert, von Eisenchlorid verdunkelt, von Eisenvitriol erst dunkel gefärbt und später dunkel schmutzigviolett gefällt, von schwefelsaurem Kupferoxyd nach längerer Zeit unbeträchtlich, bräunlichroth, feinflockig, von essigsaurem Bleioxyd reichlich und blassbräunlichroth, von Jodsäure und Leimlösung erst nach längerer Zeit unbeträchtlich niedergeschlagen. Das wässrige Decoct ist gesättigt braunroth, auch nach dem Erkalten ziemlich klar, beim Schütteln schäumend, Geschmack, Geruch, Reactionen wie beim Infusum mit unbedeutenden Unterschieden.

Aether zieht aus der Rinde nur einen geschmacklosen fettartigen Körper aus. Erschöpft man sie dann mit Hülfe der Wärme durch Weingeist, so erhält man eine bittere, in durchfallendem Lichte klare und dunkelrothbraune, im auffallenden Lichte bräunlichgrüne Tinctur,

welche beim Verdunsten ungefähr 10 p. c. der angewendeten Rinde eines bittern braunrothen Extractes hinterlässt. Dieses Extract ist im Wasser nur zum Theil wieder löslich; das Ungelöste ist rothbraun, amorph, in 80 p. c. Weingeist löslich; die Lösung zeigt das erwähnte Verhalten der Farbe, wird durch Wasser und durch Eisenchlorid gefällt. Aus der wässrigen Lösung des Extracts wurde durch Fällen mit Bleizucker, Entfärben des von Bleiüberschuss befreiten, verdampften und wieder in 90 p. c. Weingeist aufgenommenen Filtrats durch Thierkohle und Vermischen der Tinctur mit Aether ein Bitterstoff abgeschieden, welcher getrocknet goldgelb, nicht krystallinisch erscheint, sich in Wasser und Weingeist reichlich mit goldgelber Farbe aber gar nicht in Aether löst, dem Salicin ähnlich schmeckt, von Schwefelsäure nicht geröthet und aus seiner wässrigen Lösung weder durch Gerbstoff, noch durch Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid und neutr. essigs. Blei gefällt wird. Er ist also wohl kein Alkaloid. Der Verf. nennt ihn Californin.

Ausser dem Californin, dem erwähnten Fette, dem chinarothähnlichen harzigen Farbstoffe, fand der Verf. bei weiterer Behandlung der Rinde noch Gummi, Stärke, äpfelsaures Kali und Holzfaser; Kali zog noch eine kleine Menge des chinarothähnlichen Körpers aus. (*B. Rep. XXXII. p.* 20—31.)

Buchner sen. und Trautwein, über Bleiessig.

Die Vorschriften der neuern Pharmakopöen über Bleiessig sind vorzüglich dreierlei Art. 1) Nach dem *Codex gallicus* von 1818, der *Pharm. bavar.* u. s. w. werden 3 Th. Bleizucker, 1 Th. Bleiglätte und 9 Theile Wasser auf 1,36 spec. Gew. eingekocht. 2) Nach der *Pharm. boruss.* von 1827, der *Pharm. saxon.*, *slesvico-hols.* und *austriaca* werden 6 Theile Bleizucker, 3 Theile Bleiglätte und 21 Theile destillirtes Wasser bei gewöhnlicher Temperatur digerirt; das spec. Gew. der Flüssigkeit ist 1,23—1,24. Die *Pharm. Hannov. nova* nimmt weniger Wasser und kann daher ein specif. Gew. = 1,41 vorschreiben. 3) Nach der *Pharm. badensis* werden 6 Theile Bleizucker mit 7 Th. Bleiglätte und 30 Th. dest. Wasser bei gelinder Digestionswärme behandelt; spec. Gew. = 1,20. Letztere Vorschrift gründet sich auf die theoretische Annahme, dass ein gesättigter Bleiessig = 6 PbO + $\overline{A}$HO sein müsse. Man scheint aber dabei übersehen zu haben, dass 1 Aeq. Essigsäurehydrat mit 3 Aeq. Bleioxyd höchstens nur auf die Weise in Verbindung gebracht werden kann, dass man die Auflösung des Bleizuckers nach und nach mit Bleioxydhydrat schüttelt, dass aber das wasserfreie Bleioxyd nicht in gleicher Menge aufgelöst werden kann; man scheint ferner nicht beachtet zu haben, dass bei einem bedeutenden Ueberschusse an Bleioxyd ein überbasisches Salz = 6 PbO, $\overline{A}$ entsteht, welches im W. sehr schwer löslich ist. Da auch bei der Befolgung der baierischen,

Digitized by Google

resp. französischen Vorschrift etwas überbasisches essigsaures Blei auf dem Filter bleibt, so prüfte B. die Vorschrift der Badenschen Pharmakopöe mit jener der baierischen, indem er

	I. nach *Pharm. bav.*	II. nach *Pharm. badens.*
Kryst. essigs. Blei	1½ Unzen	1½ Unzen.
Bleiglätte als feines Pulver	½ „	1¾ „
Destill. Wasser	11¾ „	7½ „

in zwei Glaskölbchen geben und unter öfterem Umschütteln 48 Stunden lang einer gelinden Digestionswärme aussetzen liess. Schon nach wenigen Stunden war das anfangs röthlich gewesene Pulver weiss, und bei Nro. I grösstentheils aufgelöst, wogegen bei Nro. II ein beträchtlicher weisser Rückstand blieb.

Beide Flüssigkeiten wurden filtrirt, beide waren einander völlig ähnlich. Die beiden Bleiessigproben besassen einen gleichen styptisch-süsslichen Geschmack, und das Curcumäpapier wurde von beiden gleich stark gebräunt. Aber schon nach wenigen Stunden, nachdem die beiden Flüssigkeiten in zwei gleichen, mit doppeltem Papier zugedrehten Cylindergläsern neben einander stehen geblieben waren, zeigte sich ein auffallender Unterschied, indem der Bleiessig Nro. II eine bedeutende weisse Trübung und später einen weissen Niederschlag zeigte, während Nro. I noch klar war und nur auf der Oberfläche ein schwaches Häutchen zeigte. Die beiden Bleiessigproben wurden nun in mit Seidenpapier zugedeckten Porcellanschalen bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet und die Rückstände gut ausgetrocknet.

Der Bleiessig Nro. I hinterliess 14 Drachmen und Nro. II 17 Drachmen 15 Gran eines bläulich weissen Rückstandes. Der Badische Bleiessig war also auch nicht = 3 PbO + $\overline{A}$, da er sonst 25 ʒ festen Rückstand hätte geben müssen. Das Verhältniss der *Pharm. badensis* ist also nicht zu empfehlen. Das beste Verhältniss scheint das der *Pharm. borus.* zu sein.

Trautwein fand bei seinen Versuchen, dass der nach der *Ph. bavar.* dargestellte Bleiessig mit seinem gleichen Gewichte absoluten Alkohols vermischt werden kann, ohne eine Trübung zu erleiden, dass derselbe fähig ist, noch eine grössere Menge Bleioxyd aufzulösen, und dass der nach der Badenschen Pharmakopöe dargestellte Bleiessig nach dem Vermischen mit seinem gleichen Gewichte Alkohols bald einen starken Niederschlag bildet.

Um die Sache ins Klare zu bringen, machte Trautwein fünf Auflösungen, jede von 1½ Unzen Bleizucker in 7½ Unzen dest. W. und bezeichnete dieselben mit Nummern. Nro. 1 liess er als Anhaltspunkt für sich stehen; Nro. 2 versetzte er nach *Pharm. bav.* mit ½ Unze; Nro. 3 nach *Pharm. borus.* mit 6 Drachmen; Nro. 4 nach *Pharm. badensis* mit 14 Drachmen und Nro. 5 nach Dumas mit 18 Drachmen Bleiglätte. Diese Proben wurden zusammen einer Digestionswärme von 20° R. ausgesetzt und öfters umgeschüttelt. Nach

Digitized by Google

gehöriger Ruhe wurden diese Bleiessigproben klar abgegossen und auf ihr specifisches Gewicht geprüft. Nro. 1 zeigte 1,111; Nr. 2 = 1,155, Nro. 3 = 1,170 und Nro. 4 = 1,232 spec. Gewicht. Nro. 5 wurde zweimal angefertigt; es hatte sich aber jedesmal ein dicklicher weisser Brei von überbasischem Bleiacetat gebildet, woraus sich ergiebt, dass das Dumas'sche Verhältniss ganz unpraktisch sei.

Was den Bleiessig der badenschen Pharmakopöe betrifft, so überzeugte sich Trautwein, dass sich derselbe zwar durchs Abdampfen mehr concentriren und auf ein höheres specifisches Gewicht als vorgeschrieben ist, bringen liesse, wenn es nöthig wäre, allein nicht ohne Verlust eines bedeutenden Antheils der basischen Verbindung, welche herauskrystallisirt. (*Buchner's Repert. XXXI. pag.* 296–305.)

Trautwein, über Darstellung des Eisenoxydhydrats und des *Liq. ferri acetici.*

Der Verf. ist der Ansicht, dass bei Darstellung des *Liq. ferri acetici* Alles darauf ankomme, dass bei Fällung des Eisenoxydhydrates die Flüssigkeiten den gehörigen Verdünnungsgrad haben und dass man dann zu Auflösung des Hydrats nicht zu viel Essigsäure verwende. Man pflege immer nicht zwischen den verschiedenen Hydraten des Eisenoxyds gehörig zu unterscheiden; sowohl zu der Anwendung als Gegengift gegen Arsenik, als zu Bereitung des *Liq. ferri acetici* sei aber nicht das Hydrat $2\,Fe_2\,O_3 + 3\,HO$, sondern nur das im scharf getrockneten Zustande 27 p. c. Wasser enthaltende Hydrat $Fe_2\,O_3 + 3\,HO$ anwendbar.

Dieses Hydrat wird erhalten, wenn man 6 ℥ *Liq. ferri muriat. oxydati* (nicht aus Blutstein) von 1,545 spec. Gew. mit 90 ℥ dest. Wasser verdünnt, darauf 6 Unzen Kalilauge von 1,333, mit 80 Unz. Wasser verdünnt zusetzt, umschüttelt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder klar aufgelöst hat und nun erst die Fällung durch Zusatz einer in gleichem Grade verdünnten Kalilauge vorsichtig vollendet. Den braunrothen gallertartigen Niederschlag lässt man auf einem Spitzbeutel ablaufen, wäscht das Chlorkalium heraus und presst ihn bis auf 3–6 Unzen (oder, wenn er als Gegengift aufgehoben werden soll, nur 12 Unzen) aus. Dieser Rückstand wird in 3½ Unzen Essigsäure von 1,05 aufgelöst, wobei man so viel Wasser zusetzt, dass das Ganze 12 Unzen beträgt. Die Lösung wird nun durch ein Leinwandläppchen gegossen. Sie ist ganz klar und enthält $^1/_{12}$ Eisen. Man setzt ihr am besten gleich die für die Tinctur vorgeschriebene Weingeistmenge zu und bewahrt sie so auf, indem man den Essigäther erst beim Fällen der Standgläschen zufügt. — Die so erhaltene Tinctur enthält $^1/_{16}$ Eisen oder $^1/_{12}$ Oxyd, hat ein specif. Gew. = 1,055–1,06. Ein Tropfen färbt 2 Unzen Wasser schön weingelb. Sie zersetzt sich nicht leicht, selbst beim Erhitzen wird sie nur vorübergehend dickflüssiger.

Digitized by Google

Der Verf. glaubt, das Eisen sei in der richtig bereiteten Klaproth'schen Tinctur nicht als Oxyd, sondern als Hydrat vorhanden, wenigstens zu zwei Dritttheilen. Das erwähnte Eisenoxydhydrat löse sich überhaupt in verdünnten Säuren leicht zu ½ sauren Verbindungen, welche beim Erhitzen in der Regel in das neutrale Salz und Oxyd zerfallen, was sich durch eine Farbenveränderung aus dem Dunkelrothbraunen ins Gelbbraune sogleich deutlich macht. Lösungen, welche das Hydrat enthalten, werden durch Gerbstoff voluminöser gefällt, als die, welche Oxyd enthalten. (*B. Rep. XXXII. pag.* 1—20.)

Landerer, über das Hadschy der Türken.

Da in Griechenland und der Türkei nur *Cannabis sativa* wächst, so ist das türkische Hadschy auch nur davon abzuleiten. Die klimatischen Verhältnisse bedingen aber eine weit bedeutendere Entwicklung des narkotischen Princips.

Die Art der Bereitung des Hadschy ist folgende:

Nachdem die Hanfpflanze verblüht und Früchte zu bilden begonnen, werden die unreifen Früchte, die zarten Sprossen und Blätter zerquetscht und mittels eines Sorbets aus süssen Früchten in geistige Gährung versetzt, oder vielmehr in diese gährende Flüssigkeit hineingeworfen. Die ausgegohrene Flüssigkeit wird hierauf in Flaschen gefüllt, oftmals noch mit *Coccus Cacti* oder *Coccus Ilicis* roth gefärbt und sodann als Getränk verbraucht.

Eine andere Art von Hadschy findet sich in der Form eines *Electuarium*. Dieses Mittel, welches auf den Organismus eine sehr schnelle, jedoch bald vorübergehende Wirkung äussert, wird auf folgende Art bereitet:

Datteln, Feigen, Weinbeeren und andere süsse Früchte werden zu einem Teige zerquetscht, dieser mit frischen Hanf- und Mohnblättern vereint und zu Kugeln geformt, welche man von Zeit zu Zeit mit Branntwein befeuchtet und an einem kühlen Orte aufbewahrt, bis sie einen stark narkotischen Geruch verbreiten und schon durch denselben betäubende Wirkung hervorbringen. Diese Masse wird nun mit Butter und Sesamöl ausgekocht, und die vom Rückstande abgeseihte Masse in zinnerne Bleche ausgegossen und zum Erstarren hingestellt. Dieses ist nun das Hadschy der Araber, wie man es auf den Bazaren von Cairo hier und da käuflich an sich bringen kann. Eine 6 Drachmen haltende Blechbüchse davon kostet gegen 5 Piaster. Diese Sorte von Hadschy hat eine gelbgrünliche Farbe, einen sehr ranzigen Geschmack und ist geruchlos.

L. hat einen Theil dieses Hadschy mit verdünnter Salzsäure und einen andern mit absolutem Alkohol digerirt. Die dadurch erhaltenen Flüssigkeiten waren gelblichgrün und schmeckten sehr bitter. Die saure Flüssigkeit gab sowohl mit Alkalien wie auch mit Gerbesäure voluminöse Niederschläge, die getrocknet einen sehr bittern Geschmack

Digitized by Google

hatten, und wovon der erste sich in Aether und Weingeist vollständig auflöste. Wird eine etwas concentrirte Lösung dieser Substanz auf das Augenlied einer Katze eingerieben, so bemerkt man nach einigen Minuten eine unverkennbare Erweiterung der Pupille; dieselbe Wirkung hat sie auch auf das menschliche Auge.

Wird das Hadschy mit Wasser gemischt und destillirt, so erhält man ein Destillat, welches einen schwachen krautähnlichen Geruch und einen etwas bittern Geschmack besitzt. Dieses Destillat kann getrunken werden, ohne die geringste üble Folge nach sich zu ziehen. (*B. Report. XXXI. p.* 289–295.)

Kleinere Mittheilungen.

Cinchovatin: Winckler hat aus 104 Unzen heller Jaën-China nach Manzini das Cinchovatin dargestellt. Der in den sauren Auszügen entstehende Kalkniederschlag war sehr voluminös, der weingeistige Auszug intensiv grünlichgelb; beim Verdunsten erhielt man das rohe Alkaloid (6 Drachmen) als bräunlichgelbes, sehr bitteres Harz, dessen Reinigung durch Anwesenheit eines gelben Harzes so sehr erschwert wurde, dass man durch Auflösen in Essigsäure, Behandlung mit Bleioxyd, Bleiessig und Thierkohle, Fällung des entfärbten Filtrats durch Ammoniak und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Weingeist nur 60 Gr. reines Alkaloid erhielt. Dieses Alkaloid hat nun Winckler nach genauester Vergleichung identisch mit dem Cusconin oder Aricin gefunden. In der That weichen auch die Analysen beider nur sehr wenig ab: Manzini fand im Cinchovatin 69,92 C, 7,04 H, 7,39 N, Pelletier im Cusconin 70 C, 7 H, 8 N. (*B. Rep. XXXI. p.* 249–252.)

China Pitoya. Muratori will in 12 Unzen dieser Rinde 17 Gr. Chinin, 80 Gr. Cinchonin, 18 Gr. eigenthümliche Substanz, 3 Dr. 24 Gr. Gerbstoff, 33 Dr. 36 Gr. Chinaroth, 1 Dr. 8 Gr. chinas. Kalk und Chinasäure, 7 Dr. Gummi und 6 Unzen 1 Dr. 21 Gr. Holzfaser gefunden haben. Dies würde beweisen, dass die *China Pitoya* der Italiener eine ächte China, dann aber auch sehr verschieden von der Rinde ist, welche man in Deutschland Frankreich und England als *China Pitoya* kennt. (*B. Rep. XXXI. p.* 338–342.)

Pfeffermünzstearopten: Korbrich hat in einem, aus deutschem Pfeffermünzkraut von ihm selbst dargestellten Oele die Ausscheidung von Stearopten im Keller bei + 10° R. beobachtet, während nach allen früheren Angaben eine ziemlich starke Erkältung zu Abscheidung desselben erforderlich ist, ja nach Martius bei deutschem Pfeffermünzöle eine solche selbst bei — 22° R. noch nicht eintritt. (*B. Rep. XXXI. p.* 342.)

Liq. oxydi ferri oxychlorici ist ein auf Veranlassung des Dr. Bock neuerdings in Nürnberg in Anwendung gekommenes Präparat, welches von Trautwein unter Anwendung einer nach Nativelle dargestellten Ueberchlorsäure statt der Essigsäure ganz wie der *Liq. ferri acetici* dargestellt wurde. (*B. Rep. XXXII. p.* 15.)

Zersetzung des Chlornatriums durch Schwefelsäure. Wittstein hatte angegeben, man könne das Kochsalz mit Hülfe der Wärme im

Digitized by Google

Sandbade nur durch 2 Aeq. Schwefelsäure vollständig zersetzen. Trautwein fand diess gegründet, zeigte aber, dass diess nur vom Mangel an Wasser herrühre; denn wenn man dem Rückstande von der Destillation gleicher Aequiv. Kochsalz und Schwefelsäure wiederholt Wasser zusetze und vom Neuen erhitze, so gewinne man alles Chlor des Kochsalzes als Salzsäure. Wittstein bestätigt diese Beobachtung. (*B. Rep. XXXI. p.* 74—78.)

Wirksamkeit der Kohle als Abscheidungsmittel von Metalloxyden. Heumann hat mit roher Knochenkohle, Holzkohle, gereinigter Knochenkohle (mit Salzsäure ausgezogen) und Blutkohle Versuche über ihr Verhalten zu verschiedenen Metallsalzlösungen angestellt und gefunden, dass die Kohle allerdings die Oxyde der eigentlichen Metalle aus den wässrigen Lösungen ihre Salze abscheidet. Die Ursache davon ist aber nicht die Kohle, sondern die Kalk- und Kalisalze, welche in den verschiedenen Kohlenarten enthalten sind; auch durch Salzsäure lässt sich aus der Knochenkohle der phosphorsaure Kalk nur schwierig vollkommen ausziehen. (*B. Rep. XXXI. p.* 66—74.)

Sanguisuga albipunctata hat Wahlberg eine neue von Strandsberg in Gothenburg unter seinen Blutegeln aufgefundene Art genannt. Dieselbe ist grösser, als der gewöhnliche Egel, hat stark warzige, oben und unten schwarzbraune Haut ohne rostgelbe Zeichnungen, auf dem Rücken 6 schwarze Längenstreifen und kleine, rings um den Körper stehende weisse Punkte. Medicinisch lässt sich die Art ganz gut verwenden. (*B. Rep. XXXI. p.* 361.)

Blaues Jodblei. Wenn man nach Durand frisch gefälltes Bleioxydhydrat mit ebenfalls durch Wasser aus seiner alkoholischen Lösung frisch gefälltem Jod zusammenreibt, so erhält man einen violetten Körper, der an der Luft durch Verdunstung den Jodüberschuss abgiebt und einen blauen Körper hinterlässt. Den letzten erhält man auch, wenn eine Lösung von Jod in einer alkalischen Flüssigkeit mit einem Bleisalze vermischt wird. Beim Erhitzen wird er gelb und scheint sich dabei in ein Gemenge von basisch jodsaurem Bleioxyd und Jodblei zu verwandeln. (*Berz. Jahresber. XXIII. p.* 215.)

Befreiung des kohlensauren Kalis durch kohlens. Silberoxyd von Chlor. Wittstein hat bei einigen Versuchen über diesen Gegenstand folgende Beobachtungen gemacht: Das Chlor des im kohlensauren Kali enthaltenen Chlorkaliums kann allerdings durch Schütteln mit kohlensaurem Silberoxyd vollständig entzogen werden, aber es geht dabei sowohl etwas kohlens. Silberoxyd, als Spuren von Chlorsilber in Auflösung. Nun scheiden sich diese zwar beim Erwärmen der Lösung in Verbindung mit organischer Substanz und den sich auch ohne Silberzusatz, aber weit unvollständiger und langsamer, aus jedem kohlens. Kali absetzenden Spuren von Eisenoxyd, Chromoxyd, Kalk u. Kieselerde ab. Letztere Stoffe, unter denen namentlich das Chromoxyd merkwürdig ist, da es nicht blos aus dem durch Calcinirung von Weinstein in eisernen Gefässen erhaltenen kohlensauren Kali, sondern auch aus jedem andern abgesetzt wird, rühren jedenfalls aus den zu Darstellung der Pottasche angewendeten Pflanzen oder den Gefässen her. — Bei dieser Gelegenheit fand auch der Verf., dass sich Quecksilberoxyd etwas in kohlens. Kali auflöst und dass man durch Schütteln mit kohlens. Baryt keineswegs alle Schwefels. aus dem kohlens. Kali entfernen kann. (*B. Rep. XXXI. p.* 145—164.)

Auffallende Krystallisationserscheinung bei Bildung des Chlorbleis. Wenn man nach BOETTGER 1 Theil krystall. salpeters. Blei genau in seinem 4fachen Gew. destill. Wassers auflöst, und in die erkaltete Salzlösung in einem 3″ weiten und 4″ hohen Glascylinder ein festes Stück gewöhnlichen Salmiaks von der Grösse eines halben Cubikzolls bringt, so entwickeln sich vom Salmiak aus kleine Luftblasen und nach allen Richtungen hin sich verzweigende baumartige Streifen von krystallisirtem Chlorblei, welche so fest sind, dass man die Flüssigkeit von ihnen abgiessen kann. (*J. f. prakt. Chem. XXX. p.* 274.)

Einwirkung des Jods auf Bleioxyd. Auf wasserfreies Bleioxyd wirkt das Jod gar nicht ein. Mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat zusammengerieben giebt es nach JAMMES schon in der Kälte eine blassviolette oder röthliche Verbindung — nie die blaue Verbindung von DURAND, sobald es frei von basischem Salze war. Bei 100° lässt sich aus der Verbindung der Jodüberschuss austreiben. Sie stellt dann nach dem Trocknen ein Pulver dar, aus dem kochendes Wasser eine Spur Jodblei, Alkohol kein Jod auszieht, welches an der Luft Kohlensäure anzieht, von Säuren unter Jodentwickelung zersetzt wird, in der Hitze Sauerstoff entwickelt und Jodblei giebt. In Aetzkali ist das Pulver völlig löslich. Im Mittel von 3 Versuchen enthält es 83,82 p. c. Bleioxyd (6 Aeq.?) und 16,23 Jod (1 Aeq.?). Diese Zusammensetzung ist constant. — Sobald man bei Darstellung dieser Verbindung dem Gemenge von Bleioxydhydrat und Jod einige Tropfen eines Bleisalzes zusetzt (wodurch etwas basisches Salz entsteht), erhält man die blaue Verbindung von DURAND, deren Zusammensetzung also wahrscheinlich etwas complicirt ist. (*J. de Ph. 1843. Mai p.* 356.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

Pharmaceuten, die ihrer Studien und event. Prüfung wegen sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen Institute zu jeder Zeit, insbesondere aber Ostern und Michaelis im Jahre freundliche Aufnahme, und werden ihnen die billigen Bedingungen auf portofreie Briefe gern mitgetheilt.

Professor **Lindes.**

Anzeige.

Die unterzeichnete Buchhandlung ist in den Stand gesetzt, von dem botanischen Prachtwerke, welches auch bereits Anerkennung seines hohen wissenschaftlichen Werths gefunden hat:

Illustrationes Algarum in itinere circa orbem jussu Imperatoris NICOLAI I. atque auspiciis navarchi FRIEDERICI LUETKE annis 1826, 1827, 1828 et 1829 veloce Seniavin exsecuto, in oceano pacifico, imprimis septemtrionali ad littora rossica, asiatico-americana collectarum. Auctoribus **Alexandro Postels et Francisco Ruprecht.** Folio max. Petropoli, 1840.

colorirte, so wie schwarze Exemplare besorgen zu können, und ladet die zum Ankauf geneigten Botaniker ergebenst ein, sich ihrer Vermittlung zu bedienen.

Leipzig, den 12. Februar 1844. **Leopold Voss.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

28. Febr. 1844. № 9.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Stenhouse, über die Destillationsproducte der Meconsäure. — V. Reichenbach, über das *Assamar*. — Zersetzung des benzoësauren Ammoniaks in der Hitze, nach Fehling. — Ueber Donné's Galaktoskop. — Versuche über die chemischen Veränderungen während des Ausbrütens der Eier, von A. Baudrimont und Martin St. Angr. — Ueber die Amide, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Fette und Oele entstehen, insbesondere das Margaramid, von Boullay. — Ueber die Entfärbung und Schwarzfärbung der Quecksilberoxydsalben, von Alb. Frickhinger. — Anfruf zu einer Stiftung zu Brandes Andenken.

KL. MITTH. Einwirkung des Guano auf die Vegetation. — Neue Bildungsweise des Anilins. — Hellenin. — Bereitung der Quecksilbersalbe. — *Vesicatorium extemporaneum* von Darcq. — Darstellung reinen Zinks. — Löslichmachung des Stärkmehls. — Darstellung des Paracyans.

Stenhouse, über die Destillationsproducte der Meconsäure.

Destillirt man Meconsäure oder Komensäure bei 266—288°, so geht bekanntlich Pyromeconsäure, theils als Oel, theils als krystallinisches Sublimat über. Ganz zuletzt erscheinen im Retortenhalse einige Krystalle der Pyrokomensäure von Berzelius. Die Pyromeconsäure wird durch Pressen zwischen Fliesspapier und vorsichtiges Umdestilliren, ferner durch Umkrystallisiren aus concentrirten weingeistigen Lösungen gereinigt. Sie bildet dann lange farblose Prismen, die man rasch trocknen muss, da sie sich im feuchten Zustande an der Luft rasch färben. Die bei 100° getrocknete Säure enthält:

C	53,95	53,58	53,84	10 =	764,350	54,046
H	3,58	3,52	3,80	4 =	49,918	3,530
O	42,47	42,90	42,36	6 =	600,000	42,424
	100,00	100,00	100,00		1414,268	100,000

was ganz die Robiquet'sche Formel $C_{10} H_3 O_4$, HO giebt.

Reine Pyromeconsäure reagirt kaum sauer. Vermischt man ihre alkoholische Lösung in der Wärme mit alkoholischer Kalilösung, so

setzen sich beim Erkalten Krystalle ab, die nur sehr wenig Kali enthalten und diess beim Umkrystallisiren fast völlig verlieren. — Aus einer mit Ammoniak in grossem Ueberschusse vermischten Lösung krystallisirt die Säure unverändert heraus, wie auch die Analyse darthat.

Robiquet hat das Bleisalz untersucht; er stellte es durch Sättigung der Säure mit Bleioxydhydrat dar und fand es = $C_{10} H_3 O_5$, PbO.

Kocht man Kupferoxydhydrat mit Pyromeconsäure, so erhält man eine hellgrüne Lösung, die, filtrirt und abgekühlt, lange, zarte, smaragdgrüne Nadeln eines Kupfersalzes absetzt, welches in Wasser und Alkohol schwerlöslich ist und bei 100° nicht an Gewicht verliert. Es besteht aus:

C	42,15	42,28	10 =	764,350	42,52
H	2,15	2,27	3 =	37,438	2,09
O	28,25	28,02	5 =	500,000	27,82
CuO	27,45	27,43	1 =	495,488	27,57
	100,00	100,00		1797,276	100,00

Durch Kochen der Pyromeconsäure mit Eisenoxydhydrat erhält man ein rothbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich aber in Pyromeconsäure mit schön rother Farbe auflöst und beim Erkalten in kleinen zinnoberrothen Krystallen anschiesst. — Versetzt man eine verdünnte siedende Lösung von Pyromeconsäure mit schwefelsaurem Eisenoxyd und lässt langsam abkühlen, so erhält man dasselbe Salz in harten, blutrothen, in Wasser schwierig mit rothgelber Farbe löslichen Rhomboëdern, welche bei 100° getrocknet bestehen aus:

C	46,80		30 =	2293,050	46,95
H	2,43		9 =	112,315	2,30
O	30,97		15 =	1500,000	30,71
$Fe_2 O_3$	19,80	20,19	1 =	978,426	20,04
	100,00			4883,791	100,00

Mit Silberoxyd vereinigt sich Pyromeconsäure zu einer hellgrauen, voluminösen, schwerlöslichen, bald schwarz werdenden, beim Erhitzen sich ohne Gasentwicklung unter Bildung eines Silberspiegels reducirenden Verbindung. Versetzt man eine Lösung von Pyromeconsäure mit salpetersaurem Silber, so erfolgt erst in der Siedhitze eine schwache Reduction. Setzt man aber vorher etwas Ammoniak zu, so erfolgt ein hellgelber, in Wasser und Alkohol ziemlich löslicher, äusserst rasch braun werdender, bei starkem Erhitzen schwach detonirender Niederschlag. Derselbe enthält 51,8 p. c. Silberoxyd. Die Formel $C_{10} H_3 O_5$, AgO würde 52,7 verlangen.

Die Salze der Erden werden von Pyromeconsäure nicht gefällt. Erhitzt man jedoch Kalkhydrat mit Pyromeconsäure, so erhält man beim Erkalten kleine harte Krystalle. — Durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure giebt die Pyromeconsäure keinen Aether.

Digitized by Google

Durch ihr Verhalten zu Eisenoxydsalzen, durch die Reduction von Silber ohne Gasentwicklung, durch den Mangel einer Aetherverbindung, durch die Nichtfällbarkeit mittels Bleiessig unterscheidet sich die Pyromeconsäure scharf von der isomeren Pyroschleimsäure.

Man erhält die Pyromeconsäure sehr leicht durch Destillation des durch doppelte Zersetzung erhaltenen meconsauren Kupferoxyds, am reichlichsten des sauren meconsauren Kupferoxyds, welches bei Versetzung von essigsaurem Kupferoxyd mit Meconsäure niederfällt. Meconsaurer Kalk giebt keine Spur von Pyromeconsäure.

Die oben erwähnte Säure, welche bei Destillation der Mecons. und Komens. zuletzt erscheint, ist die von GrunER und Robiquet beschriebene Pyrokomensäure, für welche jedoch der Name Parakomensäure besser passt. Man erhält sie noch am reichlichsten, wenn man Meconsäure in dem Mohr'schen Apparate bei so hoher Temperatur sublimirt, als das Papier ohne Verkohlung aushält. Da sie in kaltem Wasser und Alkohol weit weniger löslich ist, als Pyromeconsäure, so kann sie auf diese Art leicht von letzterer getrennt werden. Die erst dunkelgelbe Säure lässt sich durch Behandlung ihrer siedenden Lösung mit Thierkohle entfärben. Sie giebt dann harte, im feuchten Zustande leicht blassroth werdende Krystalle, deren röthliche Lösungen in der Wärme fast farblos erscheinen. Sie gleicht der Komensäure sehr, welcher sie vollkommen isomer ist, denn sie besteht, bei 100° getrocknet, aus:

C	46,67	46,61	46,62	12 =	917,220	46,62
H	2,69	2,82	2,61	4 =	49,918	2,53
O	50,64	50,57	50,77	10 =	1000,000	50,85
	100,00	100,00	100,00		1967,000	100,00

Beide Säuren unterscheiden sich jedoch folgendergestalt: essigsaures Kupfer wird von Parakomensäure gar nicht, von Komensäure gelbgrün gefällt. In neutralem essigsaurem Blei giebt Parakomensäure einen weissen, körnigen Niederschlag, der sich in der freien Essigsäure leicht wieder auflöst, Komensäure dagegen bewirkt einen constanten Niederschlag. Beide Säuren wirken nicht auf die Salze der Erden, Sublimat und Platinchlorid, beide färben Brechweinsteinlösung roth ohne Fällung. Beide fällen salpetersaures Silber weiss und körnig, hat man sie aber vorher mit Ammoniak gesättigt, gelb und gelatinös. Beide färben Eisenoxydsalze in der Kälte tief roth und geben damit nach längerer Ruhe kleine harte, pechschwarze, stark glänzende Krystalle, welche in Wasser sehr wenig (der gewöhnlichen Angabe entgegengesetzt) mit blassröthlicher Farbe löslich sind. Das komensaure Eisenoxyd hat der Verf. analysirt, es besteht bei 100° aus:

C	35,20	34,97		24 =	1834,440	34,94
H	2,99	2,84		11 =	137,274	2,61
O	43,28	44,88		23 =	2300,000	43,80
Fe_2O_3	18,53	18,31	18,72	1 =	978,424	18,63
	100,00	100,00			5250,138	100,00

Dasselbe Salz (dessen rohe Formel 2 (C_{12} H_4 O_{10}), Fe_2 O_3, 3 HO ist) bildet sich bei Vermischung von komens. Ammoniak und schwefelsaurem Eisenoxyd. — Setzt man schwefelsaures Eisenoxyd zu einer heissen Lösung von Komensäure und erhitzt einige Stunden auf 66°, so erhält man keine Krystalle, die rothe Flüssigkeit wird gelb und enthält dann Eisenoxydul. Setzt man etwas Salpetersäure oder eine neue Menge von schwefels. Eisenoxyd zu, so erscheint die rothe Farbe wieder. — Setzt man nun viel schwefels. Eisenoxyd zu und lässt lange in der Hitze stehen, so haben sich dann kleine, harte, sehr glänzende, gelbe, in kaltem Wasser wenig lösliche Krystalle abgesetzt, welche sich beim Erhitzen entzünden und schwarzes Eisenoxyd hinterlassen. Durch Digestion mit Kalilösung scheidet sich Eisenoxydul ab; filtrirt man, neutralisirt mit Salzsäure und versetzt dann die Flüssigkeit mit schwefelsaurem Eisenoxyd, so entsteht keine rothe Farbe mehr. Das gelbe Salz ist also das Eisenoxydulsalz einer neuen durch Oxydation der Komensäure entstandenen Säure. (*Ann. der Ch. und Pharm. XLIX. p.* 18—30.)

V. Reichenbach, über das *Assamar*.

Assamar nennt der Verf. den Stoff, welcher die Ursache des beim Rösten organischer Körper sich entwickelnden bittern Geschmacks ist, welcher also in den sehr braunen Rinden des Brotes, des Bratens, in dem braun gedörrten Malze, im angebrannten Zucker u. s. w. vorkommt und daher täglich von allen Menschen genossen wird. Aeusserst reichlich findet sich das Assamar im gerösteten Kaffee und allen gerösteten Kaffeesurrogaten ohne Ausnahme; es bildet sich stets bei Decoct- und Extractbereitung, wenn die Flüssigkeiten am Boden der Gefässe anbrennen, beim Backen, Kochen u. s. w. unter den mannichfaltigsten Umständen. Das Feucht- und Welkwerden ursprünglich ganz scharf gebackener Brotrinden u. s. w. hat seinen Grund in der hygroskopischen Eigenschaft des Assamars, welches selbst dem Weingeiste Wasser zu entziehen vermag; aus demselben Grunde wird Caramel so leicht feucht.

Die Reindarstellung des Assamars hat ihre grossen Schwierigkeiten, da dieser Körper unkrystallisirbar, undestillirbar, sehr indifferent, dabei aber hygroskopisch und leicht zersetzbar ist, ferner auch aus den Körpern, aus denen er entsteht, immer merkliche Spuren von Kalk mit sich nimmt, die ihm hartnäckig anhängen. Das Assamar lässt sich aus fast allen pflanzlichen und thierischen Substanzen, die man an der Luft auf einem Bleche bis zur schwarzbraunen Farbe röstet und nach dem Erkalten pulverisirt durch wiederholte Behandlung mit eiskaltem absolutem Alkohol in verschlossenen Gefässen ausziehen. Der Verf. bediente sich in der Regel ungesalzenen, in Scheiben geschnittenen, gerösteten und pulverisirten Weizenbrotes. Der richtige Grad der Röstung ist der, wo die stärkste Bitterkeit vorhanden ist. Am meisten Assamar liefern stickstoffhaltige Körper und

Digitized by Google

Zucker, weniger Stärke und Gummi, gar keine Holzfaser (also auch Leinwand, ungeleimtes Papier u. s. w.)

Die Darstellung beginnt also entweder mit der unmittelbaren wiederholten Ausziehung der Substanz mit kaltem absolutem Alkohol; oder man zieht erst mit Wasser aus, verdampft dieses, extrahirt das Extract mit Weingeist, verdampft wieder und behandelt dieses Extract erst mit absolutem Alkohol; oder endlich man fängt mit Weingeist an und zieht das erhaltene Extract durch absoluten Alkohol aus. Die letzten Methoden erfordern zwar viel Weingeist und mehr Zeit, aber sie kosten weniger absol. Alkohol und geben eine grössere Ausbeute. In Pulvergestalt geröstete Körper geben weniger Assamar als in festen Massen geröstete.

Die alkoholische Lösung von weingelber Farbe, welche um so freier von fremden Stoffen ist, je wasserfreier u. kälter der angewendete Alkohol war, wird bis zur Syrupsdicke destillirt*. Der Rückstand, ein Alkoholat des Assamars, wird mit ein wenig Wasser versetzt und der Alkohol vollends abdestillirt, worauf man den wässrigen Syrup erkalten lässt. Es scheidet sich dabei etwas Fett ab, das man durch Aether wegnimmt. Der schwach saure Syrup wird nun durch Kalkmilch vorsichtig neutralisirt u. nahe zum Sieden erhitzt, wobei ein brauner flockiger Niederschlag entsteht. Man setzt nun kleine Mengen absoluten Alkohol zu und erhitzt jedesmal, bis der entstandene milchige Niederschlag wieder verschwunden ist. Bleibt der N. constant, so hört man mit Alkoholzusatz auf und lässt ruhig erkalten, wobei die Flüssigkeit wieder einen Absatz bildet. — Man giesst ab und wäscht mit Alkohol nach. In der Retorte ist ein weisser, mit Wasser leicht wegzuwaschender Rückstand geblieben. Die Flüssigkeiten werden nun wieder abdestillirt und der Syrup mit Alkohol ganz wie oben angegeben behandelt, und diess so lange wiederholt, bis die Lösung bei der letzten Abkühlung nichts mehr absetzt. Nun setzt man wasserfreien Aether zu, wodurch Trübung und ein zäher Niederschlag entsteht. Ist dieser süss und in kaltem absolutem Alkohol unlöslich, so wird er beseitigt und von neuem Aether zugesetzt, bis sich ein rein bitterer Niederschlag bildet. Jetzt destillirt man das Gemenge ab und erhält als Rückstand eine wässrige Lösung von Assamar, die man durch vorsichtige Erhitzung in kleinen Mengen einzutrocknen im Stande ist. Man muss aber zu starke Hitze und Luftzutritt sehr sorgfältig vermeiden, wenn keine Zersetzung Statt finden soll. Das Assamar durch Kohle zu entfärben (das reine Assamar ist wahrscheinlich bernsteingelb — bei milchigen Fällungen erscheint es gummiguttgelb —) gelang nicht; die Flüssigkeiten werden wohl farblos, aber verlieren zugleich die Bitterkeit, weil das Assamar in die Kohle geht.

---

* Bei der Darstellung aus Zucker scheidet sich jetzt, wenn man erkalten lässt, etwas unveränderter Zucker ab, dessen Auflösung im absoluten Alkohol durch das Assamar vermittelt wurde.

Das Assamar ist gummiartig, fest, gelblich, sehr spröde, von muschligem, glasglänzendem Bruche, rein bitterem, angenehmem Geschmacke, sehr schwachem, etwas aromatischem Geruche. Es schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten rissig; in der Hitze ist es nicht flüssig, sondern unter Entwicklung brennbarer Dämpfe und Hinterlassung von Kohle vollständig zersetzbar. An der Luft zieht es rasch Wasser an, und zerfliesst in wasserhaltigen Weingeist, indem es ihm Wasser entzieht. Es löst sich in jeder Menge in Wasser auf, erhitzt man die Lösung an der Luft, so verdunkelt sich die Farbe allmälig, der bittere Geschmack nimmt ab und an der Stelle des Assamars findet sich nur noch jene durch Alkohol fällbare Substanz. Man kann daher wie gesagt, das Assamar durch Verdampfung wässriger Lösungen nur bei Anwendung der kleinsten Mengen und der grössten Vorsicht unzersetzt erhalten. Weingeist von 0,83 löst das Assamar wenig in der Kälte, reichlich in der Wärme. Absoluter Alkohol wirkt besonders in der Siedhitze lösend. Aether wirkt gar nicht auflösend und fällt daher das Assamar aus der alkoholischen Lösung; um so vollständiger, je wasserfreier die Lösung und der Aether ist.

Die Lösungen des Assamars sind neutral. Gegen Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Bleihyperoxyd verhalten sie sich auch im Sieden indifferent; durch Salpetersäure werden sie entfärbt ohne Bildung von Kleesäure oder Schleimsäure. Schwefelsäure bewirkt nur im concentrirten Zustande eine Schwärzung. Chromsaures Kali ist ohne Wirkung; salpetersaures Silber wird reducirt; Goldchlorid giebt einen blauschwarzen, essigsaures Kupfer in der Siedehitze einen orangengelben Niederschlag; Platinchlorid, schwefelsaures Kupfer, essigsaures Eisenoxyd bewirken keine Veränderung, desgleichen in reiner Assamarlösung neutrales und basisch essigsaures Blei (in unreinen Lösungen entstehen braune Niederschläge). Völlig wirkungslos sind ferner: Zinnsalz, Salzsäure, Ammoniak, Kali, Kalkwasser und Barytwasser (unreine Lösungen werden von Alkalien verdunkelt, von Kalk braun gefällt, neutralisirt werden die Alkalien nicht, aber bei Erhizzung der alkalischen Lösungen verschwindet der bittere Geschmack und das Assamar wird zersetzt); ferner Kieselfeuchtigkeit, Borax, Gallustinctur, Hausenblase, Ferment. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 1–17.)

Zersetzung des benzoesauren Ammoniaks in der Hitze, nach Fehling.

Dampft man benzoësaures Ammoniak zur Trockne ab und erhitzt es in einer mit Kühlapparat versehenen Retorte, so bildet sich ein Sublimat*, es geht etwas Wasser über und Ammoniak entweicht.

---

* Dieses ist sehr voluminös und leicht und verhält sich wie reine Benzoësäure; die Analyse ergab auch 69,22 C und 4,28 H.

Digitized by Google

Erst nach längerer Zeit erscheinen neben den Wassertropfen in der Vorlage Oeltropfen von auffallendem Bittermandelölgeruche. Durch Destillation des geschmolzenen Retortenrückstandes mit Wasser erhält man noch mehr von diesem Oele; man destillirt wieder bis zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen, setzt wieder Wasser und etwas Ammoniak (welches letztere kaum nöthig ist, da das Wasser stets stark ammoniakalisch übergeht) hinzu, destillirt von Neuem und so fort. Der Verf. erhielt so aus 12 Unzen Benzoësäure in 5 Tagen 6 Unzen unreines Oel. Ein grosser Theil der Benzoësäure wurde aus dem Sublimat und dem Rückstande unverändert wieder erhalten. Dieser wenig gefärbte Rückstand giebt nämlich, aus Wasser umkrystallisirt, mit Alkohol und Wasser abgewaschen, reines benzoësaures Ammoniak (die Analyse lieferte 18,2 p. c. Ammoniak), aus welchem Säuren reine Benzoësäure fällen.

Das nach Bittermandelöl riechende Oel, welches man Benzonitril nennen kann*, wurde gereinigt durch Waschen mit wenig verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure und Wasser, durch Trocknen über Chlorcalcium und Umdestilliren.

Es ist dann klar und farblos, von starkem und angenehmem Bittermandelölgeruche, löslich in nahe 100 Theilen siedenden Wassers, in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether, von brennendem Geschmacke, in der Kälte schwerer, in der Wärme leichter als Wasser (spec. Gew. bei + 15° = 1,0073). Bei 190° fängt es an zu kochen, der Siedepunkt steigt erst etwas, bleibt aber bei 191° constant. Es ist entzündlich und mit leuchtender, russender Flamme brennbar. Lichtbrechungscoëfficient nach Reusch = 1,503. Mit Kalihydrat erhitzt zeigt es sich stickstoffhaltig; Kalium färbt es erst beim Erhizzen bräunlich. Bei Einwirkung von Mineralsäuren und starken Basen zerfällt es unter gleichzeitiger Wasserzersetzung in Benzoësäure und Ammoniak. Die Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

	Fehling.			Chodnew**.				
C	81,92	81,87	81,78	81,38	81,49	14 =	1062,00	81,60
H	4,98	5,16	5,05	4,84	4,99	5 =	62,40	4,79
N	13,67	13,35		13,16	14,08	1 =	177,04	13,61
	100,57	100,38		99,38	100,56		1301,44	100,00

Das spec. Gew. des Dampfes wurde = 3,7 gefunden; die Rechnung giebt

$$\frac{14{,}439}{4} = 3{,}61.$$

* Und das wahrscheinlich identisch ist mit jenem Oele, welches der Verf. früher zufällig erhielt, als er ein Product der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Hippursäure, wahrscheinlich unreines Benzamid, der trocknen Destillation unterwarf. Jenes Oel roch auch wie Bittermandelöl, gab mit Braunstein und Schwefelsäure keine Benzoësäure, wohl aber durch Behandlung mit Salpetersäure.

** In Liebig's Laboratorium ausgeführt.

Das Benzonitril ist also dem Nitrobenzoyl LAURENT's isomer. Bei seiner Bildung, welche der Bildung der Blausäure aus ameisensaurem Ammoniak und des Cyans aus kleesaurem Ammoniak (nach DOEBEREINER) ganz analog ist, giebt also $C_{14} H_5 O_3, NH_4$ ganz einfach $C_{14} H_5 N$ und 3 HO. Verhielte sich das essigsaure Ammoniak ganz analog, so würde es in der Hitze einen Körper = $C_4 H_3 N$ geben müssen.

So ähnlich sich also bernsteinsaures und benzoësaures Ammoniak insofern sind, als sich ihre Lösungen nicht ohne Ammoniakverlust abdampfen lassen, so verhalten sich doch beide Salze in der Hitze verschieden, da das bernsteinsaure Ammoniak nicht blos Wasser, sondern auch Ammoniak verliert und das Amid der einbasischen Bernsteinsäure, Bisuccinamid, liefert. Der Unterschied liegt wohl darin, dass Benzoësäure eine einbasische, Bernsteinsäure aber eine mehrbasische Säure ist. (*Ann. der Chem. und Pharm. XLIX. p.* 91—97.)

Ueber DONNÉ's Galaktoskop.

Ueber dieses Instrument, welches der Verf. unrichtig Lactoscope nennt, hat SÉGUIER im Namen einer Commission der französischen Akademie einen Bericht erstattet: Das Instrument besteht aus zwei ineinanderzuschiebenden Röhren, deren jede ein Planglas enthält; beide Gläser können durch eine Verschraubung der Röhren, welche mit feinen Schraubengängen versehen sind, einander genähert und von einander entfernt werden. Zu dem Ende enthält der Umfang des einen Rohrs eine Eintheilung, der des andern einen eingravirten Pfeil, dessen Stellung an der Scala die Entfernung der Plangläser angiebt. Da die Schraubengänge sehr fein und die Umfänge der Röhren verhältnissmässig gross sind, so ist die Stellung sehr genau möglich. — In den Raum zwischen beiden Plangläsern kann Milch gegossen werden. Man sieht durch das Instrument gegen eine in der Entfernung eines Metres befindliche Kerzenflamme (besser wohl eine gut regulirte Lampenflamme von stets gleicher Helligkeit) und stellt nun die Gläser so, dass durch die Flüssigkeitsschicht das Licht oben zum Verschwinden gebracht wird, oder umgekehrt, bis das Bild der Flamme zu erscheinen anfängt. Da nach dem Verf. die Milchkügelchen, welche den wahren Gehalt der Milch repräsentiren, das Einzige sind, was die Milch undurchsichtig machen kann, ohne dass durch Bildung eines Absatzes, Geschmack, Geruch u. s. w. eine fremde Beimengung erwiesen würde, so steht die Güte der Milch im umgekehrten Verhältnisse der Dicken.

Die Commission hat verschiedene unverfälschte Milchsorten mit dem Instrumente untersucht und gefunden, erstens, dass mehrmals wiederholte Versuche mit derselben Sorte immer sehr gut übereinstimmen; zweitens, dass die zur Erreichung des Normalstandes erforderliche Dicke der Schicht bei verschiedenen Milchsorten von $^7/_{100}$ bis

$^{114}/_{100}$ Millimeter variirte, wobei der Dicke von $^{114}/_{100}$ ein Rahmgehalt der Milch von 0,36; der Dicke von $^{43}/_{100}$ ein Rahmgehalt von 1,29 und der Dicke von $^{7}/_{100}$ ein Rahmgehalt von 5,05 p. c., auf anderm Wege gefunden, correspondirte. Drittens fanden die Verf. in zwei Versuchsreihen folgenden Einfluss der Verdünnung mit Wasser auf die Angaben des Instruments:

Normale Milch	$^{31}/_{100}$	normale Milch	$^{30}/_{100}$
15 Th. Milch 1 Th. W.	$^{32}/_{100}$	4 Th. Milch 1 Th. W.	$^{38}/_{100}$
10 Th. Milch 1 Th. W.	$^{33}/_{100}$	2 Th. Milch 1 Th. W.	$^{46}/_{100}$
7 Th. Milch 1 Th. W.	$^{38}/_{100}$	4 Th. Milch 3 Th. W.	$^{54}/_{100}$
		gleiche Theile	$^{61}/_{100}$

Diese Methode hat also bedeutende Vorzüge vor Anwendung des Aräometers und namentlich vor Beobachtung der Dicke der Rahmschicht. In letzterer Beziehung ist namentlich zu bemerken, dass Wasserzusatz die Abscheidung des Rahms sehr beschleunigt und daher wohl eine verdünnte Milch in gleicher Zeit mehr Rahm abscheiden kann, als eine gute.

Arago bemerkte gegen diesen Bericht, Donné's Instrument sei einem von Dien construirten Apparate nachgeahmt, der zu Messung des Sternlichts bestimmt und sehr zusammengesetzt sei. Beide Instrumente seien für genaue Beobachtungen nichts werth, da die Beurtheilung des Verschwindens und Erscheinens eines Lichtes sehr von der Subjectivität des Beobachters abhänge. Diess ist jedenfalls richtig, trifft aber hier nicht, weil das Instrument ja gar keine absolute Genauigkeit geben soll und will.

Ferner glaubt Donné gefunden zu haben, dass das Serum der unverfälschten Milch, sie sei nun fett oder mager, stets ein constantes spec. Gew. habe. Man solle also nur die filtrirte Milch prüfen. Die Commission fand in dem spec. Gewichte des filtrirten Serums von verschiedenen unverfälschten Milchsorten Differenzen von $2^{3}/_{5}$ bis $3^{3}/_{5}$ Grad, so dass sich also hierauf keine Methode der Milchprüfung gründen lässt.

Endlich hat Donné Apparate zu längerer Conservation der Milch, besonders bei Transporten angegeben, welche im Wesentlichen darauf hinauskommen, dass man die Milch in metallne, aussen von Holz umgebene Cylinder bringt, welche drehbar aufgehangen sind, um ohne Erschütterung öfters gewendet werden zu können, und dadurch einer Sonderung der Bestandtheile vorzubeugen. Durch den Cylinder geht ein mit ihm nicht communicirendes Rohr, welches mit Eis gefüllt wird, um die Milch kalt zu erhalten. — Die Commission hat sich überzeugt, dass sich die Milch in solchen Apparaten vortrefflich hält, und auf gewöhnlichen Wagen lange herumgefahren werden kann, ohne zu gerinnen. Dabei ist natürlich die ökonomische Frage ganz bei Seite gelassen. (*Comptes rendus XVII. p.* 585—592.)

Versuche über die chemischen Veränderungen während des Ausbrütens der Eier, von A. Baudrimont und Martin St. Ange.

Die Verf. haben gefunden, dass die in dem Luftbehälter des Eies enthaltenen Gase vor dem Bebrüten aus Stickstoff und Sauerstoff im Verhältnisse der atmosphärischen Luft bestehen, dass aber, so wie die Entwicklung beginnt, der Sauerstoff absorbirt wird. Durch Untersuchung der Gase im Luftbehälter, Bestimmung der Veränderungen im Gewichte des Eies und Untersuchung der ausgehauchten Producte findet man, dass während der Bebrütung fortwährend Sauerstoff absorbirt, dagegen Kohlensäure und Wasser ausgehaucht wird. Die ausgehauchten Gase repräsentiren ein grösseres Gewicht, als der wahre Gewichtsverlust des Eies, welcher während der ganzen Brütezeit, wie auch Dumas und Prevost fanden, 13—16 p. c. beträgt. Dieses Plus rührt vom absorbirten Sauerstoffe her. Das in den Exhalationsproducten enthaltene Wasser ist theils als schon gebildetes vom Eie verloren, theils erst neu gebildet worden, wie sich aus dem Verhältnisse des absorbirten Sauerstoffs ergiebt, welches bedeutender ist, als zu Bildung der producirten Kohlensäure erforderlich war. Unter diesen Umständen ist es natürlich, dass die Eier während der Entwicklung eine von der Wärme der Mutter unabhängige eigenthümliche Wärme entwickeln, wie auch Valenciennes an Schlangeneiern nachgewiesen hat. — Jene Veränderungen treten auch in dem nicht befruchteten Eie ein, wenn man es nur unter Luftzutritt der erforderlichen Temperatur aussetzt, aber sie erreichen nie jenen Grad, wie in dem sich normal entwickelnden Eie. Unterwirft man Eier in Oel, oder in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure der Brütetemperatur, so treten die Veränderungen gar nicht ein, oder hören bald wieder auf; schreitet die Entwicklung dann ja bis zur Gefässbildung vor, so sind die Gefässe ungefärbt und enthalten kein rothes Blut.

Folgende Tabelle enthält die Resultate zweier mit befruchteten Hühnereiern angestellten Versuche, in denen der Gewichtsverlust des Eies allerdings wegen des unter der Glocke vorhandenen Chlorcalciums die Normalquantität überstieg.

	Vom 9. bis 12. Tage.		Vom 16. bis 19. Tage.	
	Absolut.	Relativ*	Absolut.	Relativ*
Totalverlust des Eies	0,5495 Grm.	0,02626	0,6895 Grm.	0,04172
Wasserverlust	0,5193	0,02586	0,6168	0,036844
Kohlenstoffverlust	0,0238	0,00118	0,0749	0,00447
Wasserstoffverlust	0,0066	0,00036	0,0068	0,00040
Absorb. Sauerstoff	0,1148	0,00574	0,1798	0,01070
Producirte Kohlens.	0,0871	0,00433	0,1996	0,01192
Producirtes Wasser	0,0579	0,00288	0,0613	0,00366

* Das Gewicht des Eies = 1 gesetzt.

Digitized by Google

Die mit den Eiern von Pfauen, Fasanen und Enten angestellten Versuche haben zu ähnlichen Resultaten geführt. (*Comptes rendus XVII. p.* 1343—1346.)

Ueber die Amide, welche durch Einwirkung des Ammoniaks auf Fette und Oele entstehen, insbesondere das Margaramid, von Boullay.

Bekanntlich ist die Einwirkung des Ammoniaks auf Fette eine ganz andere, als die der fixen Alkalien. Nach dem Verf. entstehen dabei Amide der fetten Säuren. Hält man diess mit den wenigen Versuchen zusammen, die wir durch Bonastre und Dumas über Nelkenöl und Zimmtöl, durch Dumas und Pelouze über Senföl und Bittermandelöl, durch Canours über Kümmelöl, Zimmtöl und Gaultheriaöl in ihrer Wechselwirkung mit Ammoniak haben, so scheint die Einwirkung des Ammoniaks auf die fetten und ätherischen Oele in den Pflanzen eine grosse Rolle bei Bildung der amidartigen Pflanzensubstanzen, besonders der Alkaloide, zu spielen.

Der Verf. hat zunächst mit Olivenöl und Schweinefett operirt, und diese theils durch einen Strom von Ammoniakgas, theils durch Vermischung mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit oder endlich auch durch langes Stehenlassen mit wässrigem Aetzammoniak verseift. Die Seife reagirt anfangs alkalisch, erwärmt man sie aber so lange auf 30°, bis kein Ammoniak mehr entweicht, so wird sie völlig neutral. In kochendem Wasser lässt sie sich zertheilen, ohne sich darin zu lösen, beim Erkalten erstarrt der grösste Theil auf der Oberfläche, während Glycerin, Farbstoff und das saure Ammoniaksalz einer durch essigsaures Blei und salpetersaures Silber, nicht aber durch Kalk und Baryt fällbare Säure im Wasser aufgelöst bleiben. Löst man die abgeschiedene erstarrte Substanz in kochendem Alkohol und lässt die Lösung erkalten, so scheidet sich eine weisse, krystallinische, völlig neutrale Substanz ab, während kleine Mengen von Margarinsäure und Oxalsäure in der Mutterlauge zurückbleiben. Die durch wiederholte Krystallisation gereinigte, geschmolzene und im Wasserbade getrocknete Substanz stellt das reine Margaramid dar; dasselbe ist weiss, fest, luftbeständig, völlig neutral, in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus den heissen Lösungen schiesst es beim Erkalten in Nadeln oder warzigen durchscheinenden Anhäufungen an. Es schmilzt bei 60° und ist wie Fette mit leuchtender Flamme ohne Kohlenrückstand verbrennlich. Verdünnte Lösungen von Kali, Natron, Kalk und Baryt wirken nicht darauf; sind sie aber kochend und concentrirt, so entwickeln sie Ammoniak und ein margarinsaures Salz bleibt zurück. Die Säuren wirken auch erst bei gewisser Concentration ein, namentlich in der Wärme. Das Margaramid besteht aus:

C	75,68	75,81	34	75,8
H	13,05	12,88	35	13,0

N	5,33	5,31	1	5,2
O	5,94	6,00	2	6,0
	100,00	100,00		100,00

Die Formel ist also = C_{34} H_{33} O_2, NH_2, d. h. wasserfreies margarinsaures Ammoniak minus 1 Aeq. Wasser.

Mandelöl, Rüböl, Nussöl, Leinöl, Mohnöl gaben ganz analoge Resultate; das Ricinusöl zeichnet sich durch die Schnelligkeit der Reaction und eigenthümliche Producte aus. (*Comptes rend. XVII. pag.* 1346–1348.)

Ueber die Entfärbung und Schwarzfärbung der Quecksilberoxydsalben, von Alb. Frickhinger.

Dass alle Quecksilberoxydsalben sich mit der Zeit entfärben ist bekannt. Es findet diess auch bei Anwendung des reinsten Quecksilberoxyds Statt. Wachshaltige Salben bewirken die Entfärbung am schnellsten und es ist namentlich bei der Yves'schen Salbe zu rathen, das Quecksilberoxyd erst nach dem Erkalten zuzusetzen. Bei wachsfreien Salben ist es dagegen einerlei, ob das Oxyd dem warmen Fette zugesetzt wird. — Seltner als diese Entfärbung wird eine von oben anfangende Grauschwarzfärbung der Quecksilberoxydsalbe beobachtet, deren Grund man meist in Reduction von etwas Quecksilber durch Anwendung eiserner Spatel zu suchen pflegt.

Der Verf. hat sowohl noch ziemlich frische, als gänzlich entfärbte, als grau gefärbte Augensalbe untersucht und gefunden, dass in den veränderten Salben das Quecksilberoxyd seine krystallinische Structur verloren hat, dass man aber durch verdünnte Salzsäure und verdünnte Salpetersäure aus allen dreien sowohl Oxyd, als Oxydul auszieht. Zog man aus allen drei Salben das Fett durch Aether aus, (wobei der Aether von allen dreien die Eigenschaft erhielt, durch Schwefelwasserstoffwasser ein braunschwarz gefärbtes, also quecksilberhaltiges Fett abzuscheiden), so setzte sich überall zuerst unverändertes Quecksilberoxyd zu Boden, darüber stand bei der entfärbten Salbe eine weisse Schicht von fettsaurem Quecksilberoxydul, bei der grauen ein graues Pulver von Quecksilberoxydul. Beide enthielten jedoch noch Oxyd. — Der Verf. glaubt, dass der Grund des Grauschwarzwerdens wohl in einem Zutreten von Ammoniak zu der Salbe seinen Grund haben könnte. (*B. Repert. XXXI. p.* 305—314.)

Allgemeine pharmaceutische Angelegenheiten.

Aufruf zu einer Stiftung zu Brandes Andenken.

Ueberall in Deutschlands Gauen erheben sich jetzt grossartige Denkmäler, durch welche das Andenken an grosse Thaten und be-

rühmte Männer auf die Nachwelt übertragen, das Verdienst Einzelner um die Gesammtheit der Menschheit oder Mitbürger eines Vaterlandes, auf dem Felde der Politik, Wissenschaft oder Ehre erkämpft, dankbar anerkannt wird.

Diese Dankbarkeit, zugleich ein Trost und Stachel für das im Leben nicht gewürdigte Verdienst oder Genie, ist ein schönes Zeichen der Zeit, und deshalb wird auch diese Aufforderung an die verehrten Mitglieder und Ehrenmitglieder des norddeutschen Apotheker-Vereins, zur Begründung eines dem Stifter dieses Vereins zu errichtenden Denkmals nach Kräften mitzuwirken, gewiss den Wünschen aller Vereinsmitglieder entsprechen.

Der verewigte ***Brandes*** hat zwar durch seine wissenschaftliche Forschungen seinem Namen auf lange Zeiten ein rühmliches Andenken gesichert und durch Stiftung des Vereins, dessen Gedeihen und Ausbreitung er den grössten Theil seines Lebens und seiner Thätigkeit widmete, sich selbst ein Monument, das hoffentlich viele Jahrhunderte überdauern wird, errichtet; indessen ist es eine heilige Pflicht der Pietät, das Gedächtniss des Begründers unsers weitverzweigten Vereins durch ein dem Geiste und der Sinnesart desselben entsprechendes Denkmal zu ehren, und dazu ist von dem jetzigen Oberdirector nicht ein Kunstwerk von Stein oder Erz, sondern eine Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Ausbildung talentvoller Pharmaceuten in Vorschlag gebracht.

In der diessjährigen General-Versammlung zu Blankenburg ist nämlich von dem Dr. Bley der Antrag gestellt, durch eine Sammlung ein Capital zu gründen, dessen Zinsen zur Unterstützung der Studien eines, der Pharmacie sich widmenden, braven jungen Mannes der Brandes'schen Familie verwandt, oder im Fall aus dieser sich Niemand fände, auch einen andern, wenig bemittelten, aber mit Fähigkeiten ausgerüsteten Pharmaceuten, als Hülfsmittel zu seiner Ausbildung bewilligt werden sollten.

So wie nun die in der Versammlung Anwesenden mit Freuden in diese Proposition einstimmten, werden auch gewiss alle übrigen Mitglieder und Ehrenmitglieder des Vereins an der Errichtung dieses schönen Denkmals den thätigsten Antheil nehmen, und dürfen wir uns daher wohl die gehorsamste Bitte erlauben, die hierzu bestimmten Beiträge den zunächst wohnenden Herren Vice- oder Kreisdirectoren zu übersenden, welche dann dem vom Directorium mit der Verwaltung des Capitals beauftragten Director Dr. Herzog in Braunschweig die Einnahme mit dem Verzeichnisse der gütigen Geber gefälligst zukommen lassen wollen. Ueber die eingegangenen Gelder wird in unserer Vereinszeitung von Zeit zu Zeit Rechenschaft abgelegt werden, und das Januar-Heft unseres Archivs wird das Statut der Stiftung mittheilen.

Ein Denkmal an ***Brandes*** Gruft wollen seine Freunde und Verehrer in Salzuffeln, so wie im Lippeschen Lande und der dortigen Umgegend ihm errichten. Dass der Verein sich dabei betheilige, ist der Wunsch der zur Ausführung dieses Denkmals zusammen ge-

tretenen Freunde, und so mag auch diesem edlen Werke unsere Beihülfe mit zu Theil werden.

Das Directorium des norddeutschen Apotheker-Vereins.

Dr. Bley. Dr. Du Menil. Dr. Witting. Dr. E. L. Aschoff.
Overbeck. Dr. L. Aschoff. Faber. Dr. Geiseler. Dr. C. Herzog.

Kleinere Mittheilungen.

Einwirkung des Guano auf die Vegetation. Vogel jun. hat im botanischen Garten einen Versuch mit 2 Exemplaren von Fuchsia angestellt, deren eines mit Guano gedüngt wurde, das andere nicht. Das gedüngte entwickelte sich weit rascher, aber es war krankhaft und die Blätter heller. Beim Trocknen beider Exemplare verlor das gedüngte 5,6 p. c. Wasser mehr, als das ungedüngte. Beim Verbrennen hinterliess das ungedüngte Exemplar 6,2, das gedüngte 7,3 p. c. Asche. Erstere Asche enthielt 22, letztere 41,5 p. c. lösliche Salze (in beiden Fällen kohlens. Alkalien mit etwas Chlornatrium und schwefels. Kali). Der Gehalt an phosphors. Salzen war in beiden Aschen fast gleich. Dagegen enthielt die Asche der gedüngten Pflanze 25,4 p. c. kohlens. Kalk und 27,1 p. c. kohlens. Magnesia, während die Asche der ungedüngten 40,2 p. c. kohlens. Kalk und 23,7 p. c. kohlens. Magnesia gab. Der Guano ist bekanntlich reich an Ammoniak-Talkerde und phosphors. Salzen. Da die Fuchsia wenig phosphorsaure Salze braucht, so war die Wirkung keine günstige. (*Ann. der Ch. und Ph. XLIX. p.* 98—100.)

Neue Bildungsweise des Anilins. Durch Vergleichung der Formeln fand Laurent, dass sich das Anilin als das Amid der Phensäure betrachten lasse, nämlich als $C_{12} H_5, NH_2$ (er giebt ihm daher den Namen Amidophenase). Es liess sich daher erwarten, dass man durch Erhitzung des phensauren Ammoniaks $C_{12} H_5 O, NH_4 O$ das Anilin würde darstellen können. Da sich indessen das phensaure Ammoniak zu leicht in seine Bestandtheile zersetzt, wenn es erhitzt wird, auch eine Behandlung von Phensäure mit Ammoniakgas in Rothglühhitze kein Resultat gab, so wurde das phensaure Ammoniak in eine starke Glasröhre eingeschmolzen und darin 2—3 Wochen lang auf 100—300° erhitzt. Nach Beendigung des Versuchs fand man in der zerbrochenen Röhre eine ziemliche Menge von Anilin. — Man würde also wahrscheinlich auch Chinin, Morphin u. s. w. künstlich darstellen können, wenn man die entsprechenden Säuren kennte. (*Comptes rendus XVII. p.* 1366—1368.)

Hellenin. Rich hat beobachtet, dass sich, als er 5—6 Jahre alte *Rad. Inulae* im Backofen trocknete, an dem Papier, womit er die Wurzeln bedeckt hatte, ein reichliches Sublimat von Hellenin absetzte. Es gelang ihm aber durchaus nicht, aus frischeren Wurzeln das Hellenin ebenso durch directe Erhitzung zu sublimiren, so dass also wahrscheinlich erst durch die angehende Zersetzung in der älteren, feucht gewordenen Wurzel das Hellenin frei geworden ist. (*J. de Ph. et de Ch.* 1844. *Janv. p.* 74.)

Bereitung der Quecksilbersalbe. Fossembas hat darüber einen Aufsatz publicirt, welcher auf die längst bekannte Thatsache zurückkommt,

dass ranziges Fett die Extinction des Quecksilbers weit rascher bewirkt, als frisches, und daher empfiehlt, das Quecksilber erst mit einer kleinen Quantität ranzigen Fettes zu tödten und dann die erforderliche Menge frischen Fettes zuzusetzen. F. sucht die grosse Wirksamkeit des ranzigen Fettes nicht auf chemische Art, sondern dadurch zu erklären, dass das ranzige Fett consistenter und zäher sei, als das frische und daher die Quecksilberpartikelchen besser einhülle. (*J. de Ph. et de Ch.* 1844. *Janv. p.* 75—77.)

Vesicatorium extemporaneum von Darcq. In ein flaches Uhrglas giesse man 8—10 Tropfen concentrirtes Aetzammoniak, bedecke dann das Gläschen mit einem Leinwandscheibchen, welches etwas kleiner ist, als das Glas und setze das Ganze umgekehrt auf die rasirte Hautstelle, wo man es leicht mit dem Finger andrückt. Sobald, nach 30—60 Secunden, um das Glas herum eine 2 Centim. breite rosenrothe Zone sichtbar geworden ist, entfernt man den Apparat und findet nun die Oberhaut in einer dem Glase entsprechenden Ausdehnung vollkommen von der Cutis gelöst, so dass man sie in einem Lappen mit der Pincette abreissen kann. (*J. de Ph. et de Ch.* 1844. *p.* 77.)

Darstellung reinen Zinks. Deffernr löst 125 Th. gewalztes Zink in 500 Th. Salzsäure bei gelinder Wärme auf, setzt 8 Th. Salpetersäure zu, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand wieder in Wasser auf, rührt 8 Th. Kreide hinein, lässt 24 St. stehen, filtrirt dann, fällt das Filtrat durch allmälig zugesetztes Aetzammoniak (da der Niederschlag im Ammoniaküberschusse löslich ist), wäscht und trocknet den Niederschlag. Das Product ist rein weiss, leicht, ohne Färbung in Säuren und Alkalien vollständig löslich. Es ist natürlich Zinkoxydhydrat; durch Calcination kann man es leicht entwässern, wobei es seine Leichtigkeit und Feinheit nicht verliert, aber ganz schwach gelblich wird. Soubeiran empfieht die Methode sehr, da sie gleich gute Dienste leiste, wie die Wackenroder'sche und noch einfacher sei. Zuweilen wird beim Fällen mit Ammoniak der Niederschlag hart und hornartig; diess tritt jedoch nie ein, wenn man die Fällung durch verdünntes Aetzammoniak in der Siedhitze vornimmt. (*J. de Pharm. et de Ch.* 1844. *Janv. p.* 70—72.)

Löslichmachung des Stärkmehls. Jacquelain hat gefunden, dass man der Stärke eine Auflöslichkeit in Wasser von 70° ertheilen kann, welche sie sehr lange beibehält, wenn man 250 Gr. lufttrockner (oder auch bei 100° getrockneter) Stärke mit 200 Gr. einer aus 80 Gr. gekeimter Gerste bereiteter Diastaselösung einweicht, auf einer Gypsplatte abtropfen lässt und im Wasserbade bei + 40° trocknet. — Es folgt daraus, dass die Diastase in Gesellschaft von Stärke sich lange unverändert erhalten kann. (*Ann. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. T. VIII. Juin.* 1843. *p.* 255.)

Darstellung des Paracyans. Nach Spencer soll man Cyankalium in kaltem Wasser auflösen und die Lösung mit Chlorgas vollständig sättigen. Dabei erhöht sich die Temperatur ziemlich bedeutend und zuletzt entwickeln sich weisse Dämpfe, die Flüssigkeit wird dunkel und trübe und setzt einen schwarzen Niederschlag ab. Nach beendigter Bildung des Niederschlags erscheint die Flüssigkeit scharlachroth. Man giesst ab und wäscht das Paracyan mit möglichst wenig Wasser aus, da es, auf diese Art dargestellt, etwas auflöslich ist. Durch weitere Behandlung der rothen Flüssigkeit mit Chlor kann

man noch mehr Paracyan erhalten. Brom und Jod bewirken ebenfalls die Bildung von Paracyan aus Cyankalium. (*J. f. prakt. Chem. XXX. p.* 478.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Bei **Leopold Voss** in **Leipzig** zu haben:

Bulletin Scientifique

DE

L'ACADÉMIE IMP. DES SCIENCES DE ST. PETERSBOURG.

Classe physico-mathématique Tome II.

gr. in 4. St. Petersbourg, 1843. 2 Rthl.

Auch sind stets vorräthig:

Bulletin scientifique d°. X. Tomes. 1836—1842. 15 Rthl.
— — Classe physico-mathém. Tome I. 1842. 2 Rthl.
— — Classe histor. et philol. Tome I. 1842. 2 Rthl.

Bei **C. Macklot** in **Karlsruhe** ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Der praktische Naturforscher.

Ein

unentbehrliches Hand- und Hülfsbuch

für Freunde der

Naturwissenschaften.

Unter Benutzung der besten Quellen

bearbeitet und herausgegeben

von

F. H. Waldner,

ausübendem Arzte in Bühl, des grossherzogl. bad. Landwirthschafts- und des naturhistorischen Vereines in Karlsruhe Mitgliede.

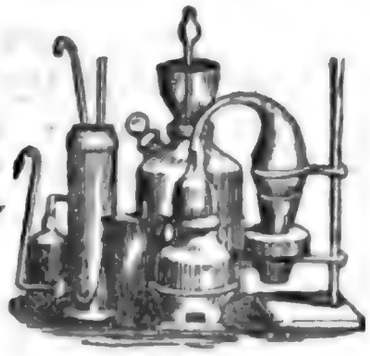
1. Abth.: **Chemiker**, 19 Bog. mit 90 Abbild. 2 fl. 12 kr. oder 1 Rthl. 10 Ngr. (1 Rthl. 8 gGr.
2. „ **Geognost**, 11½ B. mit Abbild. 1 fl. 12 kr. od. 22½ Ngr. (18 gGr.
3. „ **Petrefactolog**, 7½ B. 48 kr. oder 15 Ngr. (12 gGr.)
4. „ **Mineralog**, 8½ B. 54 kr. oder 17½ Ngr. (14 gGr.)
5. „ **Zoolog**, 24 Bog. mit Abbildungen 2 fl. 24 kr. oder 1 Rthl. 11¼ Ngr. (1 Rthl. 9 gGr.
6. „ **Botaniker**, 7 Bog. 42 kr. oder 12½ Ngr. (10 gGr.)

Ein Pharmaceut, der mehrere Jahre servirt und das Examen in Berlin gemacht hat, sucht zu Ostern eine Gehülfenstelle. Portofrei Adressen signirt **A. Z.** befördert die Verlagshandlung.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



6. März 1844. № 10.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Bemerkungen über *Rad. Sumbul* von Dr. Schnitzlein und A. Frickhinger. — Ueber *Aqua Laurocerasi*, von Buchner sen., Trautwein und Harnle. — Ueber *Bismuthum nitricum praecipitatum*, von Dulk. — Untersuchung einiger Pflanzensäfte, von Langlois. — Ueber Darstellung reinen Goldes, von Levol. — Ueber die Producte der trocknen Destillation des Drachenbluts, von Glenard und Boudault. — Fr. Salmi, über einigr eigenthümliche Reactionen des Jods mit Calomel, arseniger Säure, Brechweinstein u. s. w. — Einige Versuche über *Rad. Galangae*, von A. Vogel jun.

KL. MITTH. Reinigung des Alauns von Eisen. — Metzinger's *Pilulae febrifugae*. — Keilholz'sches Leichdornpflaster. — Darstellung der Essigsäure. — Achtel schwefelsaures Eisenoxyd. — Darstellung von doppeltkohlens. Kali und Natron. — Anwendung des Elaïometers auf Mandelöl und gekochte Oele. — Darstellung des *Bismuth. nitric. praecipitat.*

Bemerkungen über *Rad. Sumbul*, von Dr. Schnitzlein u. A. Frickhinger.

Die Verf. untersuchten ein schönes Exemplar dieser Wurzel, bestehend aus dem 2 Unzen und 6 Drachmen schweren obern Theile einer 3 Zoll dicken Wurzel. Das Stück ist oben kegelförmig stumpf laufend, mit wenig Resten der Stengelknospe. Die untere Schnittfläche zeigt in der Mitte bis auf 4 Linien gegen den Rand hin ein ausgebildetes, ziemlich lockeres Gewebe von weisser Farbe, von ausgeflossenem und vertrocknetem Harze theilweise schmutzig gelb inkrustirt. Jener 4 Linien breite Raum des Umfanges besteht aus locker unter sich verbundenen, dicken Gefässbündeln, mit sehr wenig weissem Gewebe untermengt. Der Geruch aller Theile ist stark moschusähnlich, der Geschmack eben so, doch auffallend kalmusartig scharfbitter. Die Aussenfläche ist ziemlich glatt, hellbräunlich, und zeigt nahe an einander gerückte, etwas erhabene, gleichweit von einander entfernte Querringe (ohne Zweifel Reste früherer Blattansätze), aus denen, besonders gegen das obere Ende der Wurzel hin, viele Gefässbündel als vertrocknete, borstenähnliche Fasern hervorkommen. Auf dem Längsschnitte zeigt sich das innere Gewebe locker zellig, häufig von

querliegenden Lufthöhlen durchzogen, ohne jedoch irgendwie anzudeuten, dass vielleicht im frischen Zustande regelmässige Fächer vorhanden seien. Nur unterhalb der Stengelknospe ist eine planconvexe grössere Lufthöhle durch Austrocknung entstanden. Die genaue Untersuchung der in warmem Wasser erweichten Knospe liess keine unentfalteten Zustände künftiger Organe (allenfalls von Blättern) erkennen.

Feine Abschnitte der weissen Substanz zeigten unter dem Mikroskope sogleich grosse Zellen, welche mit Amylumkörnern vollgefüllt waren.

Feine Querschnitte nahe am oberen Theile der Wurzel zeigten mehrere parallele Reihen von Spiralgefässbündeln. An diesen liegen nach aussen zahlreiche, weitröhrige, sehr dünnwandige Kanäle, welche von einem ziemlich dicken Kreise feiner Bastfasern umgeben sind und Weichharz enthalten. Wenn nun durch irgend eine Ursache eine Zerreissung benachbarter Kanäle Statt hat, so vereinigt sich der Inhalt zu grösseren oder kleineren Klümpchen von Weichharz. Dass diess der wahre Grund der Entstehung der Harzklümpchen ist, erhellt daraus, weil in dem gleichförmigen Gewebe der Wurzel kein ergossenes Harz sich findet.

Durch concentrirte Schwefelsäure färbt sich der Inhalt jener Harzgänge schnell und sehr schön purpurroth. Eine vergleichende Untersuchung ähnlicher Schnitte aus Angelika und Imperatoria zeigte zwar ähnliche Organisation, aber eben so wenig, als Acorus Calamus und Valeriana dieses chemisches Verhalten.

Die befeuchtete Wurzel röthet schwach Lakmus. Die Aehnlichkeit im Geruche mit Moschus forderte zu Versuchen auf, ob vielleicht ihr Geruch ebenfalls, wie der des ächten Moschus, durch Goldschwefel verdeckt und durch Ammoniak wieder hergestellt werde. Man fand hierbei das auffallende Resultat, dass zwar die mit Zucker fein zerriebene Wurzel ihren Geruch durch Goldschwefel vollständig verliert, die für sich zerriebene Wurzel dagegen blos einen schwächeren Geruch erhält. Diess mag daher kommen, dass man die Wurzel für sich nicht so fein zertheilen kann, als diess mit Zucker möglich ist.

Das in der Wurzel vorgefundene Weichharz besitzt den charakteristischen Geruch der Wurzel in hohem Grade, und diente wegen seiner gleichförmigen Beschaffenheit und sicheren Ursprungs aus der Wurzel selbst als Beweis, dass diese nicht etwa durch Schichten etc. mit Moschus den Geruch erst erhalten habe. Es schmeckt scharf zwischen Moschus und Kalmus, und giebt beim gelinden Erwärmen etwas Wasser, welches nicht sauer reagirt, während das Harz mit Wasser übergossen Lakmus schwach röthet, und dabei weich und milchig wird. Bei stärkerem Erwärmen schmilzt ein Theil des Harzes, ohne dass sich irgend etwas Kampherähnliches sublimirt, endlich kocht das Ganze, entzündet sich und hinterlässt eine Spur alkalisch reagirender Asche. Mit Schwefelsäure befeuchtet wird das Harz kochenillroth. In Weingeist wird es mit Hinterlassung kleiner Flöckchen aufgelöst, und durch Wasser grösstentheils wieder milchig ab-

Digitized by Google

geschieden. Die milchige Trübung verschwindet endlich wieder, und dafür erheben sich Oelbläschen auf die Oberfläche des Wassers, welche nach Verdampfung des Wassers einen geringen trockenen, lange Zeit nach Moschus riechenden Rückstand hinterlassen. Die beim Auflösen des Harzes in Weingeist zurückbleibenden Flocken lösen sich in kochendem Wasser nicht auf und verhalten sich wie Faser (Ueberbleibsel der zerrissenen Gefässe), da das mit den Flöckchen gekochte Wasser durch Vermischen mit Weingeist nicht trübe wurde und sich durch Jod nicht veränderte.

Die im Wasser aufgeweichte Stengelknospe mit dem daran befindlichen Wurzeltheile nahm nach 5 Tagen einen widerlichen, zwischen Moschus und faulenden thierischen Stoffen mitten inne liegenden Geruch an, ohne dass indessen ein mit verdünnter Salzsäure befeuchteter und darüber gehaltener Glasstab einen Gehalt von Ammoniak anzeigte; das Ganze erschien sehr aufgequollen und von klebrigem Harze umkleidet, welches nun einen viel intensiver scharfen, widerlichen Geschmack angenommen hatte. (*B. Repert. XXXIII. pag.* 25—32.)

Ueber *Aqua Laurocerasi*, von Buchner sen., Trautwein und Haenle.

Im Centralbl. 1841 No. 56 hat Bischoff seine Erfahrungen über den ungleichen Gehalt der Kirschlorbeerblätter in verschiedenen Jahren mitgetheilt und deshalb vorgeschlagen, dasselbe möglichst concentrirt zu machen und nach Erforderniss zu verdünnen. — Haenle hat kürzlich (Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p. 316 ff.), nachdem er seine, von uns im Jahrg. 1839 S. 642 mitgetheilte Methode zu Darstellung des Bittermandelwassers ausführlich wiederholt, wieder darauf aufmerksam gemacht, dass der Destillationsapparat theils wegen vieler Fugen, theils aber auch wegen der zu niedrigen Temperatur Schuld an dem geringen Gehalte der destill. Wässer trage (die daher überhaupt mit Dampfapparaten nicht so gehaltreich werden, als mit der gewöhnlichen Destillirblase), und ferner darauf, dass die Blausäure immer zuerst übergehe und man daher am besten thue, die ersten $^2/_3$ des Destillats wegzunehmen, auch ihren Gehalt zu prüfen und dann bis zu Erreichung des vorgeschriebenen Gehalts zu verdünnen, welcher Vorschlag wesentlich mit dem Bischoff'schen übereinkommt. Die blausäurehaltigen Wässer werden aber mit der Zeit etwas schwächer, selbst bei der besten Aufbewahrung. Um diesen Blausäureverlust zu ersetzen, soll man weder ein stärkeres Wasser zusetzen, noch das schwache cohobiren, sondern den Blausäuregehalt prüfen und den Verlust durch officinelle Blausäure ersetzen, was sehr leicht ist, da für jede Pharmakopöe bekannt ist, wie viel officinelle Blausäure 1 Gr. Cyansilber entspricht. Allen Uebelständen wird für kleine Officinen vorgebeugt, wenn sie ihr Bittermandelwasser aus 12 Unzen dest. Wasser, $^1/_2$ Drachme äther. Bittermandelöls und der erforderlichen Menge Blau-

Digitized by Google

säure (10 Drachmen nach der *Pharm. bad.*) *ex tempore* bereiten. Letzteren Vorschlag möchte nun Haenle für das Kirschlorbeerwasser, welches füglich nur aus frischen Blättern, also jährlich einmal destillirt werden kann, ganz allgemein durchgeführt wissen und zwar so, dass man 12 Unzen dest. Wasser mit ½ Drachme käuflichem Kirschlorbeeröl und $^{3}/_{5}$ von der für Nachahmung des Bittermandelwassers erforderlichen Blausäuremenge versetzt.

Auch Trautwein fand, dass die Kirschlorbeerblätter in heissen trocknen Sommern mehr ätherisches Oel aber weniger Cyanwasserstoff enthalten, als in mehr feuchten und kühlen Jahrgängen. Er pflegt sich die frischen Kirschlorbeerblätter aus einem Garten zu Nürnberg im Monat August zu verschaffen, dieselben klein zerschneiden, mit Glasscherben zerstampfen und dann vorschriftsmässig mit Wasser der Destillation unterwerfen zu lassen, so dass nach der Vorschrift der baierischen Pharmakopöe vom Pfunde der Blätter 1 *U. Aqua Laurocerasi* dargestellt wird, wobei man die Vorlage durch einen darauf geleiteten Strahl kalten Wassers gut abkühlt. Dieses Kirschlorbeerwasser wurde stets regelmässig auf den Blausäuregehalt geprüft, wobei sich ergab, dass 4 Unzen Kirschlorbeerwasser in der Regel 5 bis 5½ Berlinerblau lieferten. Im August des warmen und ungewöhnlich trocknen Sommers von 1842 war aber das Resultat auffallend verschieden; obgleich das Kirschlorbeerwasser mit aller Sorgfalt genau wie in früheren Jahren bereitet wurde, und ungewöhnlich reich an ätherischem Oele war, so lieferte es doch nur 3½ Gran Berlinerblau.

Trautwein erinnerte sich dabei an frühere Prüfungen des italienischen Kirschlorbeerwassers, wobei von 4 Unzen einmal gar nur 1½ Gran und ein anderes Mal auch nur 2½ Gran Berlinerblau erhalten worden waren. Ein anderes Kirschlorbeerwasser, welches aus Italien bezogen war und bei einem Nürnberger Speditionshandelshause als Dispositionsgut lagerte, gab gar kein Berlinerblau, obgleich es wie die anderen beiden Proben keinen Mangel an ätherischem Oele litt. Dieser Mangel an Cyanwasserstoff war offenbar durch die Versendung und Aufbewahrung des Wassers in kupfernen Flaschen, also wahrscheinlich durch Bildung von Cyankupfer entstanden.

Nach der preussischen Pharmakopöe sollen bekanntlich von 2 U. frischen zerschnittenen Kirschlorbeerblättern 3 U. Destillat dargestellt werden. Wiederholte Versuche, welche in Berlin und anderen Städten Preussens angestellt wurden, haben gezeigt, dass man von 4 Unzen dieses Kirschlorbeerwassers im Durchschnitte genommen 5 Gran Berlinerblau erhält. Würde man in Preussen ebenso, wie es in Baiern vorgeschrieben ist, von jedem Pfunde der Blätter nur 1 U. Kirschlorbeerwasser abdestilliren, so müsste dort das Präparat noch reicher, ja sogar zu reich, an Blausäuregehalt sein. Es ist also nicht unzweckmässig, dass man in den nördlicheren und weniger warmen Ländern, wo die Kirschlorbeerblätter verhältnissmässig weniger ätherisches Oel, aber mehr Blausäure enthalten, aus einem gleichen Gewichte der frischen Blätter mehr Destillat darstellen lässt, als in den

südlicheren und wärmeren Ländern. Da es bisweilen trockne heisse Sommer giebt, in welchen die Bildung des ätherischen Oeles im *Prunus Laurocerasus* ungewöhnlich begünstigt und der Cyanwasserstoffgehalt sehr vermindert wird, und da in kühlen heissen Sommern das Gegentheil Statt findet, so ist es nicht möglich, dass das officinelle Kirschlorbeerwasser immer und überall von ganz gleichem Gehalte vorräthig sei. Indessen ist stets der Blausäuregehalt die Hauptsache, daher möchte Trautwein vorschlagen, diesen Gehalt gesetzlich nicht zu gross vorzuschreiben, theils damit derselbe in jedem Jahre erreicht werden könne, und theils damit das Präparat weniger gefährlich sei.

Buchner hat nun diesem Gegenstande auch einige durch seinen jüngsten Sohn Carl ausgeführte Versuche gewidmet, welche in dem durch nasse und kühle Witterung so ausgezeichneten Sommer 1843 angestellt wurden.

B. liess in den ersten Tagen des August einmal dunkelgrüne, steife und vollkommen entwickelte Kirschlorbeerblätter von vorigjährigen Trieben, und ein anderes Mal diessjährige junge Schösslinge mit ihren hellgrünen, noch etwas weichen und noch nicht vollkommen ausgebildeten Blättern einsammeln, sogleich fein zerschneiden und sofort in einer Retorte mit Wasser übergiessen, um am nächsten Morgen die Destillation vorzunehmen. Auch wurde ein Theil der jungen, erst in diesem Sommer entwickelten Blätter sogleich nach dem Abpflücken gewogen, und im unzerschnittenen Zustande auf einen luftigen Dachboden gestreuet und unter öfterm Umwenden bei einem Temperaturwechsel von + 12 bis 20° R. im Schatten getrocknet, um zu sehen, ob aus getrockneten Kirschlorbeerblättern auch noch ein cyanhaltiges Destillat mit Wasser erhalten werden könne. Das Austrocknen der Blätter erfolgte sehr schwierig und langsam. Nach 20 Tagen hatten sie beinahe 64 Procent am Gewichte verloren, denn von 12 Unzen frischer Blätter erhielt man nur 4 Unzen 3½ Drachmen getrocknete, welche stellenweise eine bräunliche Farbe angenommen hatten. Endlich wurden auch frische Rinden von zwei- bis dreijährigen Aesten des Kirschlorbeerbaumes auf dieselbe Weise wie die frischen Blätter fein zerschnitten und aus einer Retorte mit Wasser der Destillation unterworfen.

Auf 12 Unzen der frischen fein zerschnittenen Blätter goss man 48 Unzen Wasser in die Retorte, und verband, nach angelegter Vorlage, die Fugen sogleich mit feuchter Blase, um den Einfluss der äussern Luft möglichst zu beschränken. Am andern Morgen machte man ein Paar Nadelstiche in die Blase, und liess einen fortwährenden Strahl kalten Wassers auf die Vorlage laufen. Die Destillation geschah aus dem Sandbade so, dass man das anfangs schwache Feuer bis zum Kochen des Retorteninhalts verstärkte und das Destillat abnahm und in eine tarirte Flasche goss, sobald davon 8 bis 9 Unzen übergegangen waren. Von dem nachfolgenden Destillate goss man dann noch so viel dazu, dass das Kirschlorbeerwasser nach der baierischen Pharmakopöe genau 12 Unzen wog. Dabei überzeugte man

sich bei jeder Destillation, dass die Blausäure sogleich mit den ersten Unzen Wassers überdestillirte, und dass, nachdem 8 bis 9 Unzen abgenommen waren, das nachfolgende Destillat fast nichts mehr davon enthielt.

Die 4 Unzen 3½ Drachmen getrockneter Blätter von 12 Unzen diessjähriger Triebe übergoss man, nachdem sie zerstossen und in eine Retorte gebracht waren, nur mit 36 Unzen Wasser, und unterwarf sie am andern Tage auf gleiche Weise der Destillation, so dass auch davon genau 12 Unzen Kirschlorbeerwasser dargestellt wurden.

Endlich wurden 12 Unzen von den frischen Rinden, welche beim Zerschneiden stark nach Blausäure rochen, wie die Blätter destillirt, so dass man auch davon genau 12 Unzen Destillat darstellte.

Von jedem dieser vier Destillate wurden 4 Unzen abgewogen, mit einigen Tropfen ätzendem Ammoniakliquor bis zur alkalischen Reaction in einem verschlossenen Glase geschüttelt, dann mit salpetersaurem Silberoxyd und endlich tropfenweise so lange mit verdünnter Salpetersäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte, und ein neuer Zusatz von Silbersolution nichts mehr veränderte. Die Niederschläge wurden auf gewogene doppelte Filtra gegeben, gut ausgewaschen, bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet und noch warm gewogen.

Zum Gegenversuche präcipitirte man auch 4 Unzen des einen, aus frischen Blättern dargestellten Kirschlorbeerwassers, nachdem es mit einigen Tropfen ätzender Kalilauge geschüttelt war, mit Eisenvitriollösung, reinigte das erzeugte Berlinerblau mit verdünnter Salzsäure, und bestimmte dessen Gewicht auf gleiche Weise, wie bei den Cyansilberproben.

Das Wasser von vollkommen entwickelten Blättern vorjähriger Triebe gab in 4 Unzen 10,7 Gr. Cyansilber = 2,07 Blausäure; dagegen gaben 4 Unzen desselben Wassers 6,4 Gr. Berlinerblau = 3,69 Blausäure; wieder ein Beweis, dass die Bestimmungsmethode mit Eisenvitriol keine genaue ist.

Das Wasser von diessjährigen unvollkommen entwickelten Blättern war trübe, roch stärker, setzte mehr ätherisches Oel ab und gab in 4 Unzen 16,7 Gr. Cyansilber = 3,39 Blausäure.

Das Wasser von vorher getrockneten diessjährigen Blättern roch schwach, war wenig trübe, setzte kein Oel ab und gab in 4 Unzen 1,16 Gr. Cyansilber = 0,237 Blausäure.

Das Wasser von den frischen Rinden 2—3jähriger Aeste endlich verhielt sich wie das von ausgebildeten Blättern, gab aber in 4 Unz. nur 8,4 Gr. Cyansilber = 1,705 Blausäure.

Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich also: Warmes u. trocknes Wetter vermehrt den Gehalt der Kirschlorbeerblätter an Oel, vermindert aber die Blausäure und umgekehrt, daher die Stärke des W. nach den Jahrgängen und den verschiedenen Klimaten variiren muss. Das stärkste Destillat geben die jungen noch hellgrünen Blätter. Durch das Trocknen verlieren die Blätter den Cyangehalt grösstentheils. Die frischen Rinden geben weniger Blausäure, als die Blät-

Digitized by Google

ter, überhaupt scheinen die Theile des Kirschlorbeerbaums um so weniger Blausäure zu liefern, je länger sie bereits im Vegetationsprocesse sind. Auf den Gehalt des Kirschlorbeerwassers hat auch Dauer und Art der Aufbewahrung Einfluss. Bei dieser Unzuverlässigkeit sollte man das Kirschlorbeerwasser entweder ganz aufgeben, oder man muss wenigstens jedesmal den Blausäuregehalt als Cyansilber bestimmen. Am besten dürfte es sein, auf die Unze gerade 1 Gran Cyansilber zu verlangen, eine Quantität, die auch unter ungünstigen Umständen erreicht werden kann. Das stärkere Wasser wird bis zu diesem Punkte verdünnt. (*B. Rep. XXXIII. p.* 32—55.)

Ueber ***Bismuthum nitricum praecipitatum***, von Dulk.

Das aus sauren Lösungen gefällte ***Mag. Bism.*** ist bekanntlich nach Phillip's = 3 BiO + NO_5 (81,4 p. c. BiO). Duflos fand für sein aus dem krystall. Salze dargestelltes Präparat BiO, N_2O_5 + 3 BiO, HO (79,65 p. c. BiO). Herberger fand für das nach Duflos dargestellte Präparat sowohl, als das ältere die zuletzt erwähnte Formel, während nach Ullgren verschiedene Subnitrate entstehen, je nach dem Grade der freien Säure. Dulk findet nun, dass allerdings sowohl aus neutralen, als aus sauren Lösungen stets ein und dieselbe Verbindung niederfällt, welche = BiO, NO_5 + 2 (BiO, HO) ist, also der Formel von Phillips entspricht, wenn man annimmt, dass Ph. die Verbindung vor der Analyse entwässert habe. Diese Verbindung wird aber durch Auswaschen dergestalt zersetzt, dass fortwährend Salpetersäure fortgeht, wie schon Herberger und Buchner früher bemerkten; natürlich nimmt in gleichem Maasse der Gehalt des Rückstandes an Wismuthoxydhydrat zu. Da nun Duflos sowohl, als Herberger ihre Analysen mit dem wohl ausgewaschenen Präparate angestellt haben, so erklärt sich daraus die Abweichung ihrer Resultate. Man kann aber offenbar alle jene basischeren Körper nicht als wirkliche Verbindungsstufen ansehen*. Es ergiebt sich hieraus die Regel, dass man, um ein stets gleiches Präparat zu erhalten, dasselbe nicht auswaschen, sondern nur zwischen öfter erneutem Fliesspapier trocknen dürfe. — In den folgenden Analysen wurde das Wismuthoxyd stets als Glührückstand, die Salpetersäure aber so bestimmt, dass man das fein gepulverte Salz mit kohlens. Baryt und Wasser im Sandbade einige Zeit kochte, dann filtrirte und aus dem Filtrate den Baryt bestimmte, aus dem sich dann die Salpeters. berechnen liess.

Ueber Chlorcalcium getrocknetes krystall. salpeters. Wismuthoxyd bestand aus:

BiO	48,30	48,50	1	49,31
NO_5	32,23	32,54	1	33,83
HO			3	16,86

* Vergl. die zu Ende des vorigen Jahrgangs mitgetheilten Versuche von Freundt.

Ein Theil dieses Salzes wurde fein zerrieben, mit 20 Th. dest. Wasser durch anhaltendes Umrühren mit einem Glasstabe gemischt, nach dem Absetzen filtrirt und der Niederschlag zwischen öfter erneutem Fliesspapier, zuletzt über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Man erhielt;

Bi O	77,08	77,22		3	76,65
NO_5	16,38	16,58	16,34	1	17,53
HO				2	5,82

Es wurde ferner nach Vorschrift der preuss. Pharmakopöe verfahren und das eben so getrocknete Präparat enthielt:

Bi O	76,99	77,0	
NO_5	16,39	16,0	16,36

Beide Salze sind also identisch. Es wurde nun 1 Th. dieses Salzes in 20 Th. destill. Wasser geschüttet, gut umgerührt, nach dem Absetzen filtrirt, der Niederschlag wie oben getrocknet. Er enthielt jetzt 80,6 Bi O und 13,14 HO. Das basische Salz wurde ferner kurze Zeit mit 20 Th. Wasser gekocht und dann wie oben getrocknet. Es gab 79,75—79,9 Bi O, 14,2—14,16 NO_5. Diese Resultate stimmen zufällig mit der Formel von Duflos nahe überein. — Der schon einmal mit 20 Th. W. ausgekochte Niederschlag wurde abermals mit 20 Theilen Wasser gekocht und wieder untersucht, er enthielt jetzt 82,72 82,83 Bi O und 10,5 NO_5.

Das mit den Niederschlägen gekochte Wasser schied beim Erkalten ein Salzhäutchen ab, und die krystallin. Abscheidung vermehrte sich beim Abdampfen. Als sich nichts mehr abschied, filtrirte man das Salz ab, welches gelblich gefärbt war, und fand, dass es 79,2 Bi O und 13,7 NO_5 enthielt. Die Mutterlauge gab bei noch weiterer Concentration, wobei sich fortwährend Salpetersäure entwickelte, kleine Krystalle von neutralem Salze. Wurde das Abdampfen der weissen Flüssigkeiten vorsichtig so geleitet, dass sich kein Salz oben ansezzen konnte, so enthielt die abgeschiedene Salzmasse 15,28 NO_5, so dass das in der Flüssigkeit aufgelöste Salz nur das gewöhnliche basische Salz gewesen ist, von dem nur ganz zuletzt durch die freie Säure ein Theil in neutrales Salz verwandelt wird*.

Nach Berzelius soll man ein krystallisirtes basisches Salz erhalten, wenn man salpetersaures Wismuthoxyd lange mit einem Ueberschusse von Wismuth kocht. Der Verf. hat bei öfterer Wiederholung dieses Verfahrens zwar zuweilen Krystalle erhalten, deren Form von der des neutralen Salzes abzuweichen schien, in der That jedoch nicht wesentlich abwich; die Analyse der Krystalle aber zeigte stets, dass sie unverändertes neutrales Salz waren, denn sie enthielten 49,14—49,17 Bi O und 32,13—32,58 NO_5. (*B. Repert. XXXIII. pag.* 1—19.)

---

* Vergl. Freundt a. a. O.

Digitized by Google

Untersuchung einiger Pflanzensäfte, von Langlois.

Saft des Weinstocks. Der im März aus einem Weinstocke des Strassburger botanischen Gartens durch Abzapfen erhaltene Saft war farb- und geruchlos, von schwach saurem Geschmack und Reaction; durch Erwärmung entwickelte sich aus 1 Kilogr. 10 Cubikcentimeter freie Kohlensäure. Beim Abdampfen gaben 3 Kilogr. 7 Gr. Rückstand; während des Eindampfens setzte sich etwas weinsteinsaurer Kalk mit Spuren von phosphors. Kalke ab. Alkohol von 33° zog aus dem Rückstande (0,06 Gr.) salpeters. Kali, Milchsäure, milchs. Kali, milchs. Kalk, Chlorcalcium und Salmiak. Der in Weingeist unlösliche, aber in Wasser lösliche Theil bestand aus weinsaurem Kalk (3,75 Gr.) und schwefels. Kali. Saures weinsaures Kali und Zucker wurde nicht aufgefunden. — Ein anderer Saft, von einem Weinbergsweinstocke um dieselbe Zeit erhalten verhielt sich wesentlich eben so, enthielt aber kein salpeters. Kali.

Saft des Nussbaums. Biot hat bekanntlich von 10 Jahren im Safte des Nussbaums (im Februar) Zucker, aber keine freie Kohlensäure gefunden. Lanzlois untersuchte einen im April abgezapften Saft. Derselbe war klar, reagirte schwach sauer, entwickelte beim Erhitzen per Kilogr. 21 cub. centim. Kohlensäure; 1500 Gr. gaben 7 Gr. Rückstand; beim Abdampfen setzte sich Eiweiss mit etwas kohlensaurem, schwefelsaurem und etwas phosphors. Kalk ab. Aus dem Abdampfungsrückstande zog Weingeist Salpeter, eine fette Substanz, Salmiak, milchsaures Kali und milchsaures Ammoniak, aber keinen Zucker aus. Im Uebrigen fanden sich darin äpfelsaurer Kalk, schwefelsaurer und phosphors. Kalk.

Saft der Linde. Da hier kein Saft durch Ausfliessen zu erlangen ist, wurden die jungen Zweige abgeschickt, dadurch das Cambium blosgelegt, und nun mit kaltem destillirtem Wasser abgewaschen. Die erhaltene Flüssigkeit setzte beim Abdampfen Eiweiss ab. Bei weiterer Verdampfung gab sie ein süsses Extract, welches auf eine alkalische Kupfervitriollösung nicht einwirkte, also Rohrzucker enthielt. Ausserdem war Gummi, Salmiak und essigsaures Kali darin. — Man kochte hierauf die jungen Zweige mit Wasser aus. Das Decoct enthielt deutlich Gallussäure und das daraus dargestellte Extract gab an kochenden Alkohol ebenfalls Rohrzucker, etwas Salmiak und essigsaures Kali ab.

Biot bemerkt hierzu, dass es erstens sehr zu bedauern sei, dass sich Langlois nicht der Polarisation als Reagens habe bedienen können, da seine Methode nicht zu Constatirung der Natur der Zuckerarten ausreiche. Langlois habe diess selbst erfahren, da er in jener süssen Substanz von den Lindenblättern nach seiner Weise Traubenzucker, unkrystallisirbaren Zucker und Mannit nachgewiesen, in Paris dagegen bald darauf durch Anwendung der optischen Untersuchung sich überzeugt hatte, dass so viel Rohrzucker in der Substanz war, dass 45 p. c. der ganzen Abweichung davon herrührten. — Ferner: Differenzen in den Resultaten von zu verschiedenen Zeiten angestell-

Digitized by Google

ten Saftuntersuchungen seien gar nicht wunderbar, sondern natürlich. Biot hat im Nussbaumsafte während des Novembers und gegen Winters Zucker gefunden und besonders in dem dicken Safte der entfernteren Zweige; gegen das Frühjahr nahm der Zuckergehalt ab und vom April bis September enthielt der abgezapfte Saft keinen Zukker. — Das Cambium, was der Verf. bei der Linde untersucht hat, kann nicht als Repräsentant des aufsteigenden Saftes angesehen, daher auch seine Analyse mit der des durch Auskochen der Zweige erhaltenen Extracts nicht zusammengeworfen werden; das Cambium rührt wahrscheinlich von dem von den Blättern zurückkommenden Safte her. Bei der Birke enthält der aufsteigende Saft im Frühling einen die Polarisationsebene nach Links drehenden Zucker, der sich aber in den Blättern in einen Zucker verwandelt, der nach Rechts dreht. Gerade das Umgekehrte findet bei dem Maulbeerfeigenbaume Statt. Ist also der im Cambium der Linde und in jener Substanz von den Blättern enthaltenen Zucker Rohrzucker, so ist wahrscheinlich der im aufsteigenden Safte der Linde enthaltene Zucker eine andere Art.

Wenn endlich Langlois im Safte des Weinstocks und des Nussbaums freie Kohlensäure gefunden hat, so ist an die grosse Neigung solcher Säfte zur Gährung zu erinnern. Biot liess den Saft aus dem Baume unmittelbar in Barytwasser tropfen und fand so keine Kohlensäure. (*Comptes rendus XVII. p.* 505—511 *u.* 619—522.)

Ueber Darstellung reinen Goldes, von Levol.

Weder das durch die Proben mit Salpetersäure dargestellte Gold, noch auch das durch Schwefelsäure erhaltene Feingold des Handels sind absolut rein, sie enthalten noch 1--3 p. Mille Silber. Um reines Gold darzustellen, muss man zur Reduction von Chlorgold greifen. Dazu ist nun zuerst der Eisenvitriol unpassend, weil er das in der Goldlösung vorhandene Silber ebenfalls reducirt. Die Oxalsäure liefert ein sehr reines Gold, aber der Reductionsprocess dauert lange, besonders wenn die Goldlösung sehr sauer war, es finden leicht Verluste durch stürmische Gasentwicklung Statt und man muss, wegen der Schwerlöslichkeit der Oxalsäure sehr grosse Gefässe anwenden. Eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure, schon früher vom Verf. empfohlen, wirkt sehr gut bei neutraler oder leicht alkalischer Flüssigkeit, wird aber aus Gesundheitsrücksichten nicht zu empfehlen sein.

Das beste Mittel bleibt Antimonchlorür. Man löst das käufliche Gold in einem Gemenge von 4 Theilen gewöhnlicher Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure von 20° B. auf, filtrirt das Chlorsilber ab und versetzt das Filtrat mit einer wässrigen Lösung von Antimonchlorür, der so viel Salzsäure zugesetzt ist, dass beim Vermischen der Lösungen keine Trübung entsteht. Sollte sich doch eine weisse Trübung bilden, so löst man sie durch Zusatz von etwas Salzsäure wieder auf. Auf 100 Theile Gold nimmt man 200 Antimonchlorür (der

Digitized by Google

Rechnung nach sind nur 177 erforderlich). Die Reduction ist, besonders unter Anwendung gelinder Wärme, in einigen Stunden beendigt. Man filtrirt das Gold ab, wäscht es erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und schmilzt es mit etwas Salpeter u. Borax im Tiegel zusammen. — Die Mutterlaugen, welche nun Antimonchlorid enthalten, können durch Kochen mit metall. Antimon wieder zu Chlorür reducirt und dann von Neuem benutzt werden.

Solches Gold giebt bei der gewöhnlichen Goldprobe stets einen Ueberschuss (*surcharge*); bei Anwendung der Scheidung durch reine Schwefelsäure aber, wenn richtig operirt wurde, genau 100 p. c. Gold. Es ist also die Schwefelsäure für die Scheidung auf nassem Wege wohl der Salpetersäure vorzuziehen. Im Grossen giebt jedoch auch die Anwendung der Schwefelsäure dann Verluste, wenn das Gold viel Kupfer enthält und daher beim Abtreiben auf der Kapelle viel Blei zugesetzt werden muss, denn das Blei zieht stets Goldspuren mit in die Kapelle. Die Goldproben werden also nur dann völlig genaue Resultate geben, wenn der Goldverlust beim Abtreiben dem bei der Scheidung zurückbleibenden Silbergehalte gerade gleich ist. Indessen sind bei gut geleiteten Operationen die Differenzen in der That sehr unbedeutend. (*J. de Pharm. et de Chim.* 1844. *Janv. pag.* 51—54.)

Ueber die Producte der trocknen Destillation des Drachenbluts, von Glenard und Boudault.

Das Drachenblut schmilzt beim Erhitzen, lässt dann bei 210° ein saures Wasser übergehen, bläht sich weiterhin auf und zersetzt sich vollständig, wobei man ausser Kohlensäure- und Kohlenoxydgas und einem bedeutenden kohligen Rückstande ein rothes Destillat erhält, welches sich in der Ruhe in eine untere, wässrige und sauer reagirende Schicht und in eine obere, ölige Lage trennt. Sondert man letztere ab und destillirt sie für sich, so erhält man daraus ein leichtes und ein schweres Oel, beide mit einem aufgelösten harzartigen Körper verunreinigt, und ein krystallinisches Sublimat, welches Naphthalin zu sein scheint. Ein röthlichschwarzer pechartiger Rückstand bleibt in der Retorte.

Das leichte Oel haben die Verf. näher untersucht; man trennt es durch zweimalige Destillation mit Wasser von dem andern Oele und durch Destillation über Chlorcalcium von dem Harze. Es ist dann farblos, von ätherartigem Geruche, einem spec. Gew. = 0,877 bei + 22°; es kocht bei 125—127° und erstarrt noch nicht bei — 15°; es ist löslich in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen, unlöslich in Wasser, brennt mit ruhiger Flamme und lässt sich unverändert destilliren. Es ist = C_{16} H_{10}; das spec. Gew. des Dampfes ist = 3,7, die Condensation vierfach. Die Verf. nennen das Oel *Dracyl*.

Kalium wirkt nicht auf das Dracyl; Salzsäuregas wird ohne Bildung eines künstlichen Kamphers absorbirt; Schwefelsäure wirkt in der Hitze auflösend. Ueber Aetzkali kann man das Dracyl ohne Veränderung abdestilliren. Trocknes Chlorgas wird unter lebhafter Wärmeentwicklung absorbirt, und dabei ein Chlordracyl = $C_{16}H_6Cl_4$ gebildet.

Lässt man in der Wärme 6—8 Th. rauchender Salpetersäure auf 1 Th. Dracyl einwirken, so erhält man eine rothe Lösung, welche beim Erkalten erstarrt. Kochendes Wasser zieht dann einen krystallisirbaren Körper aus, während ein röthliches Oel zurückbleibt. Dieses Oel, durch Destillation gereinigt, riecht nach bittern Mandeln, ist schwerer als Wasser, schmeckt süss, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Aetzkali. Es ist mit Flamme brennbar. Eine alkoholische Lösung dieses Oels, welches stickstoffhaltig ist, erstarrt beim Behandeln mit Kalilösung krystallinisch*.

Die in dem kochenden Wasser aufgelöste Säure nennen die Verf. Nitrodracylsäure. Mehrmals aus Wasser umkrystallisirt stellt dieselbe kleine, weisse, glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln dar, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind und sich fast ohne Rückstand sublimiren lassen. Sie sind = $C_{16}H_6O_4, NO_4$. Die Säure ist nur schwach, treibt aber die Kohlensäure aus. Die alkalischen Salze sind gut löslich und direct darstellbar, die unlöslichen, oder schwerlöslichen Erd- und Metallsalze erhält man durch doppelte Zersetzung oder Kochen der Säure mit Oxydhydraten oder Carbonaten. Die Salze detoniren in der Hitze und werden von Mineralsäuren zerlegt. Eisenoxydulsalze geben mit Nitrodracylsäure einen weissen, beim Kochen roth werdenden Niederschlag, Eisenoxydsalze werden gar nicht gefällt. Das Kupfersalz ist grün und unlöslich. Das Bleisalz ist ziemlich löslich und kryslallisirt in rein weissen strahligen Nadeln. Auch das Silbersalz ist etwas auflöslich und bildet warzige Krystallmassen. (*Comptes rendus XVII. p.* 503—505.)

Fr. Salmi, über einige eigenthümliche Reactionen des Jods mit Calomel, arseniger Säure, Brechweinstein u. s. w.

Kocht man Calomel mit krystall. Jod im Ueberschusse und vielem Wasser, bis keine Joddämpfe mehr erscheinen, so hat man dann eine durch Chlorjod gelblich gefärbte Lösung, welche beim Erkalten bei 15—20° R. an der Oberfläche und den Wänden kleine gelbe, sta-

---

* Man denkt dabei unwillkürlich an das Benzonitril; in der That könnten auch 2 Aeq. Dracyl $C_{32}H_{20}$ mit 5 Aeq. Salpetersäure N_5O_{25} zerfallen in $C_{14}H_5N$ (Benzonitril) + $C_{16}H_6O_4, NO_4$ (Nitrodracylsäure) + C_4O_2 + H_9O_9 + NO_2 + N_2O_2. D. Red.

lattten- und dendritenartig gruppirte, durchscheinende Kryställchen absetzt. Diese Kryställchen beginnen nach einigen Tagen roth zu werden und sind nach 10 Tagen vollkommen roth und undurchsichtig. Trennt man die Flüssigkeit von den Krystallen und kocht dieselbe, so entfärbt sie sich schnell, färbt sich aber später wieder durch Freiwerden von Chlorid, bei weiterer Concentration trübt sie sich, entwickelt Joddämpfe und hinterlässt Quecksilberchlorür, welches zuweilen jodfrei ist. Vor der Concentration enthält die Flüssigkeit aber unzweifelhaft Jod. Bei näherer Untersuchung findet man, dass die Flüssigkeit Quecksilberchlorid-Quecksilberjodür, Calomel, chlorsaures und jodsaures Quecksilberoxyd und Salzsäure enthält.

Mengt man arsenige Säure und Jodkrystalle mit vielen Wasser und erhitzt, so verschwindet das Jod. Die Flüssigkeit entwickelt beim Concentriren Jod und setzt auf Salzsäurezusatz Jodkrystalle ab, obgleich sie keine Jodsäure enthält. Sie enthält Arsensäure und Jodwasserstoffsäure. Mengt man sehr concentrirte Lösungen von Arsensäure und Jodwasserstoffsäure, so wird sogleich Jod gefällt und arsenige Säure gebildet; setzt man gleichzeitig viel Wasser zu, so löst sich das Jod auf und man erhält eine gelbliche, nach einigen Minuten völlig farblos werdende Flüssigkeit, welche beim Concentriren ebenfalls Joddämpfe entwickelt und mit Salzsäure Jodkrystalle giebt. So zersetzen sich also Arsensäure und Jodwasserstoffsäure gegenseitig bei wenig Wasser, bilden sich aber wieder bei viel Wasser. Der Jodabsatz bei Zusatz von Salzsäure erklärt sich demnach durch Entziehung von Wasser. Diess wird bewiesen dadurch, dass nach Sättigung der Salzsäure mit einer Basis das Jod allmälig wieder verschwindet. Auch durch Chlorcalciumzusatz wird in der Flüssigkeit Jod frei. Die Jodentwicklung beim Concentriren der Flüssigkeit erklärt sich hiernach von selbst.

In einer Auflösung von 6 Th. Brechweinstein in 176 Th. Wasser kann man 2,75 Th. Jod auflösen, ohne dass sich die Flüssigkeit färbt oder trübt. Sie enthält dann Jodwasserstoff, unzersetzten Brechweinstein und weinsteinsaures Antimonsäure-Kali. Nimmt man statt 176 Th. Wasser 378 Th., so können 4,12 Th. Jod ohne Färbung gelöst werden; es wird dann aber alles Antimonoxyd in Antimonsäure übergeführt. Diese Lösung entwickelt bei Concentration ebenfalls Joddämpfe und giebt mit Salzsäure Jodkrystalle.

Bekanntlich lässt sich die schweflige Säure dadurch bestimmen, dass man sie mittels Jod und Wasser in Schwefelsäure überführt; umgekehrt aber ist bekannt, dass Jodwasserstoff durch Schwefelsäure unter Abscheidung von Jod und Bildung von schwefliger Säure zersetzt wird. Auch hier ist allein der Wassergehalt Schuld. Wenn man dieselbe Flüssigkeit, in welcher man die schweflige Säure durch Jod in Schwefelsäure übergeführt hat, durch Abdampfen concentrirt, so erscheint das Jod wieder und die Schwefelsäure wird wieder zu schwefliger Säure; hat man umgekehrt Jodwasserstoff durch concentr. Schwefelsäure zersetzt und man verdünnt dann mit Wasser, so verschwindet das abgeschiedene Jod wieder.

Digitized by Google

Ein ähnlicher Einfluss der Wassermenge, der bei den grossen, hier in Frage kommenden Wasserquantitäten durchaus nicht auf eine eigentliche chemische Wirkung des Wassers als Base oder Säure zurückgeführt werden kann, zeigt sich auch bei der Wirkung von Eisenoxydsalzen auf Jodwasserstoffsäure, und der Wirkung des dem Kupfervitriol beigemengten schwefels. Eisenoxyduls bei Fällung des Jods aus seinen Lösungen. (*l'Institut No.* 523.)

Einige Versuche über ***Rad. Galangae***, von A. Vogel jun.

Bucholz hat in der ***Rad. Galangae*** äther. Oel, Weichharz, Extractivstoff, Gummi und Besserin gefunden. Der Verf. fand ausserdem Stärke und fettes Oel. Kaltes Wasser zog Gummi, Chlorcalcium, etwas Chlorkalium und Gyps aus; kochendes Wasser giebt einen an Stärke reichen, Eisenoxydsalze grün färbenden Auszug, der beim Verdunsten einen braunen, hornartigen Rückstand hinterlässt. Kochender Alkohol giebt einen gelbbraunen Tinctur, welche beim Verdunsten einen weichen, wie die Wurzel riechenden und schmeckenden, an Wasser nur wenig abgebenden Rückstand hinterlässt. Kochender Aether giebt dann eine gelbe Tinctur, welche beim Verdunsten ein braunes Extract liefert und ein fettes, gelbes Oel, in dem etwas äther. Oel aufgelöst ist. Das fette Oel lässt sich durch Pressen zwischen Fliesspapier in einen festen und flüssigen Theil trennen.

Bei Destillation der Wurzel mit Dampf erhält man ein farbloses äther. Oel, welches, durch Chlorcalcium entwässert, bestand aus:

C	74,023	74,881
H	11,557	11,548
O	13,520	13,571
	100,000	100,000

also in seiner Zusammensetzung dem Cajeputöl nahe kommt.

Das von dem äther. Oele getrennte Wasser ist neutral, schmeckt und riecht nach der Wurzel, es giebt mit essigsaurem Blei einen Niederschlag von kohlensaurem Bleioxyd. Mit etwas Salzsäure versetzt und abgeraucht hinterlässt es einen salzigen, vollkommen flüchtigen, mit Kali-Ammoniak entwickelnden Rückstand. Das Wasser enthält also kohlens. Ammoniak, dessen Bildung von einem in der Wurzel vorhandenen stickstoffhaltigen Körper abhängen mag. (*B. Report. XXXIII. p.* 19—24.)

Kleinere Mittheilungen.

Reinigung des Alauns von Eisen geschieht nach Juch am besten so, dass man die Lösung des Alauns mit etwas Schwefelleber versetzt, so

Digitized by Google

lange noch dunkle Färbung und Niederschlag entsteht, dann absetzen läßt und klar abgiesst. (*J. f. prakt. Ch. XXX. p.* 479.)

Metzinger's *Pilulae febrifugae:* 15 Gr. *Cort. Chin. pulv.*, 4 Gr. *Kali carb.*, 2 Gr. *Ammon. carb.*, 4 Gr. *Kali tartar.*, 2 Gr. *Sulph. antim. aurat.*, 4 Gr. *Extr. Trif. fibr.* 4 Gr. *Extr. Absinthii* und endlich *Extr. Petroselin. quant. satis* um eine Pillenmasse zu bilden, woraus Pillen von 15 Centigr. gemacht werden. Man soll 6 Stück gleich nach dem Anfalle, 6 Stück drei Stunden später und wieder 6 Stück 3—4 Stunden vor dem nächsten Anfalle nehmen. Das Fieber bleibt weg und man nimmt nun noch einige Tage lang Früh und Abends 4 Stück. (*J. de Pharm. et de Ch.* 1843. *Dec.* 465.)

Keilholz'sches Leichdornpflaster. In öffentlichen Blättern bietet eine gewisse Keilholz ihre Hülfe und ein Mittel gegen Hühneraugen und Warzen aus, ja es sind deren Ankündigungen sogar mit Empfehlungen von Medicinalbeamten unterzeichnet. — Da die Keilholz das Büchschen ihres Mittels in Leipzig zu dem enormen Preise von 1 ℛ verkauft, so verschaffte sich F. Martens ein solches. Es war eine Loth-Krukê von Porcellan, in welcher eine zähe Pflastermasse, abgetheilt in 40 pillenartige zusammenklebende Stückchen, befindlich, welche, wie die angestellte Untersuchung ergab, ein Gemisch von Bleipflaster, Harz, Galbanum und gepulvertem Grünspan war, also im Wesentlichen gegen Leichdorn längst angewandte Mittel, bei deren Ankauf das leichtgläubige Publicum geprellt wird. (*Originalmittheilung.*)

Darstellung der Essigsäure. Eine sehr reine Essigsäure von der Concentration des gewöhnlichen *Acet. concentr.* erhält man nach Anthon am besten, wenn man Bleizucker mit etwas mehr als dem vierten Theile seines Gewichts Vitriolöl und seinem gleichen bis doppelten Gewichte Wasser digerirt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, mit möglichst wenig Wasser auswäscht und die Flüssigkeit destillirt. (*B. Rep. XXXI. p.* 240.)

Achtel schwefelsaures Eisenoxyd. Bei Bereitung des essigsauren Eisenoxyds durch Zersetzung von essigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Eisenoxyd erhielt Anthon, als er die letzten Theile der Schwefelsäure durch etwas Aetzbaryt entfernte, neben dem schwefelsaurem Baryt noch einen voluminösen braunen Niederschlag, der sich nach völligem Auswaschen aus 88,62 Eisenoxyd und 11,38 Schwefelsäure bestehend erwies. (*B. Repert. XXXI. p.* 237.)

Darstellung von doppeltkohlensaurem Kali und Natron. Behrens empfiehlt dazu den Umstand zu benutzen, dass, wenn man concentr. Lösungen der kohlensauren Alkalien vorsichtig mit Essigsäure versetzt, anfangs kein Aufbrausen entsteht und etwa die Hälfte des Alkalis als doppeltkohlensaures Salz abgeschieden wird. (*J. de Pharm. et de Ch.* 1843. *p.* 464.)

Anwendung des Elaïometers auf Mandelöl und gekochte Oele. S. 893 des vorigen Jahrgangs haben wir Gobley's Oelmesser mit besonderer Rücksicht auf die Prüfung des Olivenöls beschrieben. Der Verf. giebt jetzt an, dass sein Instrument in reinem Mandelöl 38° (in altem und ranzigem etwas weniger zeige) und dass, da die Dilatation des Mandelöls in der Wärme dieselbe sei, wie die des Mohnöls und Baumöls, im Uebrigen ganz dasselbe hier Anwendung leide, was a. a. O. über Baumöl gesagt wurde. — Auch die *Olea cocta* lassen sich mittels des Oelmessers auf eine Verfälschung mit Mohn-

öl prüfen, da nach den Versuchen des Verf. die Vermehrung des spec. Gew. des Baumöls durch Kochen mit Pflanzen nie grösser ist, als dass die Angabe des Instruments etwa 44° beträgt, so dass also noch nicht einmal das spec. Gew. des Mandelöls erreicht wird. — Die Bereitung der *Olea cocta* anlangend, so empfiehlt der Verf., das Kochen der Oele mit den frischen Pflanzen in einem geräumigen Gefässe vorzunehmen, in dessen Mitte die Kugel eines frei aufgehangenen Thermometers sich befindet. Das Thermometer steigt bald auf 100° und bleibt so lange hier stehen, bis das Wasser der Pflanzen ziemlich verkocht ist; man bricht das Kochen ab, wenn das Thermometer 108° erreicht hat; weiterhin würden die Pflanzen anbrennen und das Oel seine grüne Farbe verlieren. (*J. de Ph. et de Chim.* 1844. *Janv.* p. 67–70.)

Darstellung des *Bism. nitric. praecipit.* Nach Dr. Winckler wird das basisch salpetersaure Wismuthoxyd in stets gleicher Menge und von stets gleichem Aggregatzustande erhalten, wenn man die saure salpetersaure Wismuthlösung zur Trockne verdampft, unter stetem Umrühren im Wasserbade, bis alle freie Säure entwichen ist, dann den Rückstand zerreibt, mit vielem kochendem Wasser zersetzt, nach dem Erkalten filtrirt und den Filterinhalt gut auswäscht. 1 Unze Wismuthmetall gab 10 Drachmen blendend weisses Product — mit dessen Analyse der Verf. beschäftigt ist. In der 36 Unzen betragenden sauren Flüssigkeit erzeugte kohlens. Natron einen starken Niederschlag. (*Jahrb. für prakt. Pharm. VII.* p. 354.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Die Apparate

zur Prüfung der Pottasche, des Braunsteins und Essigs

nach Fresenius und Will

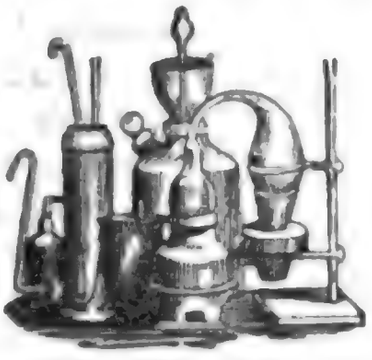
sind vollständig zu haben bei

Wenzel Batka in Prag.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches



Central Blatt.

13. März 1844. № 11.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Constitution der Fumarsäure (Paramaleinsäure) und ihrer Salze, von TH. RIECKHER. — Ueber das Amylmercaptan, von H. KLETZSCH, und über Amyloxyd-Bisulfocarbonat, von O. L. ERDMANN. — Untersuchung eines braungelben Guano, von OELLACHER. — Ueber Paradieskörner, von PEREIRA.

II. MITTH. Darstellung des milchsauren Eisenoxyduls, von C. BRUNNER, Sohn. — Verfälschtes Guajakharz. — Käufliches Nelkenöl. — Essigprüfung. — Neue Analyse der Adelheidsquelle von Heilbrunn, von BUCHNER j. — Schwefelmilch als Haarfärbemittel. — Kautschukauflösung.

Ueber die Constitution der Fumarsäure (Paramaleinsäure) und ihrer Salze, von TH. RIECKHER.

Bekanntlich entstehen durch Destill. der Aepfelsäure zwei isomere Säuren, die auch der durch Schmelzen der Citronensäure entstehenden Aconitsäure isomer sind, und von denen die eine sich als identisch mit der in der *Fumaria offic.* fertig vorkommenden Säure erwiesen hat. Die Analysen von PELOUZE, LIEBIG und CRASSO haben übereinstimmend gezeigt, dass alle diese drei Säuren im Hydratzustande durch $C_8 HO_6, HO$ dargestellt werden können. Wahrscheinlich aber wurde es, dass die Fumarsäure einbasisch, die Maleïnsäure zweibasisch und die Aconitsäure dreibasisch sei. Während CRASSO das letztere für Aconitsäure früher so ziemlich dargelegt hat, zeigen nun die vorliegende und eine demnächst mitzutheilende Abhandlung von BÜCHNER, dass diese Ansicht auch in Bezug auf die beiden andern Säuren die richtige war. Die Fumarsäure giebt keine sauren Salze mit Kalk, Baryt und Silberoxyd, aber wohl thut diess die Maleïnsäure. Es wird gut sein, hier zunächst die anderweitigen Unterschiede dieser Säuren unter sich und von andern zu recapituliren.

Fumarsäure bildet breite, dünne, rhombische oder sechsseitige Säulen und Blättchen, Maleïnsäure schiefe rhombische Säulen; Fumarsäure ist in 200 Th. kalten Wassers löslich, Maleïnsäure in allen Verhältnissen; Fumarsäure schmeckt rein sauer, Maleïnsäure hat ei-

Digitized by Google

nen unangenehmen Nachgeschmack. Fumarsäure schmilzt sehr schwierig, sublimirt erst über 200° und geht dabei in Maleïnsäure über; Maleïnsäure schmilzt bei 130°, kocht bei 160° und geht in Fumarsäure über, rasch destillirt giebt sie einen bei 57° schmelzenden und bei 176° siedenden Körper von der Zusammensetzung der wasserfreien Maleïnsäure. Kalkwasser wird von beiden Säuren nicht getrübt; Barytwasser wird durch Maleïnsäure weiss gefällt, der Niederschlag verwandelt sich jedoch nach einigen Minuten in glänzende Blättchen, die im Ueberschuss von Barytwasser wie von Säure gelöst werden. Fumarsäure fällt Barytwasser gar nicht; der krystallisirte Absatz von fumarsaurem Baryt, der sich aus concentrirten Lösungen nach und nach abscheidet, ist in der Säure wie im Fällungsmittel äusserst schwer löslich. Gegen Chlorcalcium verhalten sich beide Säuren analog; durch keine entsteht eine Fällung; das langsam aus concentrirten Lösungen sich ausscheidende Kalksalz ist in Wasser nur schwierig zu lösen. Mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, giebt die verdünnte Lösung der Maleïnsäure einen weissen Niederschlag, der nach einigen Minuten sich zu glimmerartigen Blättchen umändert, analog dem äpfelsauren Bleioxyd. Bei concentrirten Flüssigkeiten und Ueberschuss an Bleisalz gesteht der Niederschlag zu einer kleisterartigen Masse. Das fumarsaure Bleioxyd, aus mässig concentrirten Lösungen und kalt dargestellt, bildet einen weissen, voluminösen, nach und nach zusammensinternden Niederschlag, der seine Beschaffenheit nicht ändert. Aus verdünnten und kochendheissen Lösungen krystallisirt ein grosser Theil des Salzes in glänzenden Blättchen, dem äpfelsauren Bleioxyd nicht unähnlich. Maleïnsäure mit Ammoniak versetzt, giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der nach einiger Zeit sich in farblose, durchsichtige Krystalle umändert. Unter denselben Umständen giebt Fumarsäure einen weissen, nach 24 Stunden sich nicht verändernden Niederschlag.

Die Fumarsäure löst sich auch in Weingeist und Aether, ebenso in Salpetersäure von 1,40 sp. Gew., von letzterer wird sie selbst durch Kochen nicht zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie nicht in der Kälte; erst bei erhöhter Temperatur zeigt sich die Entwicklung von schwefliger Säure. Ein fumarsaures Alkali kann mit Platinchlorid gekocht werden, ohne Abscheidung von Platinmohr; die Fumarsäure wird durch eine kochende Lösung von doppelt chromsaurem Kali nicht zersetzt; Bleisuperoxyd mit Wasser angeführt und erwärmt, wirkt ebenfalls nicht darauf ein. Wird dagegen letzteres trocken mit der Säure gemischt und erwärmt, so beschlägt sich die Glasröhre zuerst mit Wasser, später erfolgt eine Zersetzung unter Feuererscheinung; ein Geruch nach Ameisensäure konnte nicht bemerkt werden.

Durch ihr Verhalten gegen Platinchlorid unterscheidet sie sich von der Weinsäure und Traubensäure. Die bernsteinsauren Alkalien verhalten sich gegen Eisenoxydsalze wie die fumarsauren Salze. Dagegen ist fumarsaures Manganoxydul schwer löslich und das bernsteinsaure krystallisirbar, das bernsteinsaure Zinkoxyd schwer löslich,

das fumarsaure krystallisirbar. Die Fumarsäure ist viel schwerer löslich in Wasser und sublimirt ohne vorher zu schmelzen. Eine kochende Lösung von doppelt chromsaurem Kali verändert die Fumarsäure nicht; Bernsteinsäure verhält sich ebenso, während Weinsäure und Traubensäure sogleich, Citronensäure, Essigsäure und Ameisensäure erst nach einiger Zeit zersetzt werden. Durch ihr Verhalten gegen Kalkwasser unterscheidet sie sich von der Weinsäure und Traubensäure; verhält sich aber gegen Gypslösung der Weinsäure analog. Citronensaure Alkalien fällen eine Lösung von Chlorbarium und Chlorcalcium sogleich, während unter gleichen Umständen die fumarsauren keinen Niederschlag verursachen. Von der Ameisensäure weicht die Fumarsäure ab, durch ihr Verhalten gegen Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze und Platinchlorid. Von der Essigsäure durch die Kupferoxyd- und Manganoxydul-Verbindung, die unlöslich sind.

Fumarsaures Bleioxyd. Setzt man zu neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Lösung von Fumarsäure, so erhält man einen weissen, schwer löslichen Niederschlag, aus heissen und sehr verdünnten Lösungen, feine, flimmernde Nadeln. Verdünnte Salpetersäure löst ihn in der Kälte; eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd nimmt beim Kochen nur sehr wenig auf. Salpetersaures Bleioxyd scheint eine krystallisirte Verbindung damit einzugehen. In Wasser ist er schwer löslich, in heissem leichter, in Alkohol unlöslich, durch Ammoniak wird er in ein basisches Salz verwandelt.

Er enthält 2 At. Wasser, die bei 100° weggehen; bei 200° wird er noch nicht verändert.

Der Wassergehalt ist dem Versuche nach 9,09—9,43, der Rechnung nach 10,06 p. c. Das bei 100° entwässerte Salz enthält 69,43 p. c. Bleioxyd; die Formel C_4HO_3, PbO fordert 69,36.

Setzt man zu basisch essigsaurem Bleioxyd Fumarsäure, oder behandelt man das neutrale Salz mit Ammoniak, so bekommt man ein basisches Bleisalz, das 3 At. Bleioxyd auf 1 At. Säure enthält. Bei 100° verliert es etwas Wasser, das als hygroskopisch angesehen werden muss; erst bei 200° wird es völlig wasserfrei; bei 230° wird es noch nicht zersetzt. Es enthält 86,7 p. c. PbO (Rechnung 87,16).

Ein neutrales Bleisalz mit 3 At. Wasser erhielt man in Form eines voluminösen Niederschlags, als man Bleiessig, der nur wenig basisches Salz enthalten mochte, mit Fumarsäure bei einem grossen Ueberschuss von Wasser zusammen brachte.

Das Salz verlor bis 200° 14,7 p. c. Wasser, 3 At. sind = 14,34. Das getrocknete Salz enthält 69,32 PbO, wie das neutrale.

Ein Bleisalz, das 2 At. Säure auf 3 At. Basis enthielt, wurde erhalten mittels Zersetzung des basisch essigsauren Bleioxyds durch saures fumarsaures Kali. Weisser, voluminöser, sich leicht absetzender Niederschlag, der bei 130° frei von Wasser ist und bei 230° noch nicht zersetzt wird. Bei 200° enthält er 76,9—77,5 PbO; die Formel $2C_4HO_3, 3PbO$ fordert 77,26.

Fumarsaurer Baryt. Bringt man mässig concentrirte und

warme Lösungen von Fumarsäure und essigsaurem Baryt zusammen, so setzt sich kein fumarsaurer Baryt ab. Reibt man aber mit einem Glasstabe die Wände des Glases, so setzt sich fast augenblicklich an die geriebene Stelle ein krystallinischer körniger Niederschlag, der sich bei längerem Stehen noch vermehrt. Bringt man beide Lösungen kochend und sehr concentrirt zusammen, so setzt sich das Barytsalz als Pulver nieder. Krystallinische körnige Masse, in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Fumarsäure sehr schwer löslich.

Enthält kein Wasser und bei 230° 60,45 Ba O. Die Formel $C_4 HO_3$, Ba O fordert 60,84.

Setzt man zu saurem fumarsaurem Kali kohlensauren Baryt und erwärmt, so wird fumarsaurer Baryt gebildet; die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Schwefelsäure eine schwache Trübung, da der fumarsaure Baryt in Wasser nicht absolut unlöslich ist. Es existirt demnach ein Doppelsalz von Baryt mit Kali nicht.

Fumarsaurer Strontian. Setzt man zu essigsaurem Strontian eine mässig concentrirte Lösung von Fumarsäure, so bleibt die Flüssigkeit hell; nach einigen Minuten fängt sie an sich zu trüben und ein weisses krystallinisches Pulver abzusetzen, dessen Menge sich nach und nach bedeutend vermehrt. Bei Anwendung von concentrirten Lösungen schlägt sich das Strontiansalz augenblicklich nieder. In Wasser und Weingeist ist es eben so schwer löslich, wie das Barytsalz, unterscheidet sich aber durch seine schnellere Ausscheidung und durch seinen Wassergehalt. Es verliert bis 200° 19,8—20,6 p. c. Wasser (3 At. = 21,08), und enthält bei 230° 51,22 p. c. Sr O. Die Rechnung fordert 51,24.

Fumarsaurer Kalk. Durch Vermischen der Lösungen von essigsaurem Kalk und Fumarsäure. Beim Abdampfen an der Luft erhält man kleine, harte, starkglänzende Krystalle, die in Wasser sich schwer lösen, in Weingeist unlöslich sind. Enthält 3 At. Wasser, die schon bei 100° fortgehen. Es verliert bis 200° 24,77—26,15 p. c. Wasser (Rechnung 25,77). Das bei 200° getrocknete Salz enthält 35,90—35,55 Ca O (Rechnung 36,66).

Fumarsaure Magnesia. Versetzt man eine Lösung von essigsaurer Magnesia mit Fumarsäure, so bilden sich selbst beim Abdampfen zur Syrupsconsistenz der Flüssigkeit keine Krystalle. Bringt man aber im Wasserbade die Flüssigkeit zur Trockne, lässt bei 100° den grössten Theil der freigewordenen Essigsäure verdampfen, so erhält man beim Uebergiessen des Rückstandes mit Alkohol ein weisses Pulver, das die fumarsaure Magnesia darstellt. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und kann aus ihren nicht zu verdünnten Lösungen durch Alkohol gefällt werden.

Das lufttrockne Salz giebt bei 200° 34,16—34,8 W. (4 At. = 33,98). Bei 100° geht nur die Hälfte des Wassers weg, denn das Salz enthält dann nur 23,19 Mg O. Das bei 200° getrocknete enthält 29,82 p. c. Mg O (Rechnung 29,55).

Fumarsaures Zinkoxyd. Zinkoxyd auf trocknem Wege dargestellt, wird von Fumarsaure äusserst langsam aufgenommen; leich-

ter frisch gefälltes Zinkoxydhydrat. Am besten löst man in essigsaurem Zinkoxyd in der Wärme Fumarsäure auf und lässt an einem warmen Orte langsam die Flüssigkeit verdunsten; das so erhaltne fumarsaure Zinkoxyd besteht aus regelmässigen, vierseitigen, prismatischen Krystallen, die an der Luft nicht verwittern, sich in Wasser lösen, so wie auch in verdünntem Alkohol; die Lösung wird durch Ammoniak gefällt.

Das krystall. Salz verlor in einem Falle bis 100° 13,24 p. c. W. ($1\frac{1}{2}$ At. 13,1 p. c.); in einem andern erhielt man durch langsame Verdampfung schönere, verwitternde Krystalle, und diese verloren bis 200° 28,9—29,2 p. c. Aq. (4 At. = 28,62 p. c.). Das bei 120—200° entwässerte Salz enthielt in beiden Fällen 44,22—44,8 p. c. ZnO. Die Formel $C_8 HO_3, ZnO$ fordert 44,96.

Fumarsaures Zinkoxyd wurde mit fumarsaurem Kali gekocht; beim Abdampfen wurde eine krystallinische Verbindung, die Kali und Zinkoxyd enthielt, erhalten und analysirt. Sie enthielt aber noch kein ganzes At. Kali und war nur ein Gemenge beider Salze.

Fumarsaures Kupferoxyd. Setzt man zu neutralem essigsaurem Kupferoxyd Fumarsäure und erwärmt, bis die Säure sich gelöst, so scheidet sich nach wenigen Minuten das Kupfersalz als bläulich grünes, krystallinisches Pulver ab. Kocht man das Kupfersalz mit Fumarsäure, so erfolgt keine Lösung; in Wasser und Weingeist ist es sehr schwer löslich. In verdünnter Salpetersäure ist es sehr leicht löslich; die Fumarsäure scheidet sich jedoch bald ab, und das Kupferoxyd bleibt an die Salpetersäure gebunden.

Das lufttrockne Salz giebt bis 100° 17,67 p. c. W. (2 At.), bis 200° aber 23,4—23,8 p. c. (3 At. = 23,23 p. c.). Ueber 200° zersetzt sich das Salz und bräunt sich. Bei 200° getrocknet enthält es 44,49 CuO (Rechnung nach $C_8 HO_3, CuO$ 44,59).

Kocht man das fumarsaure Kupferoxyd mit fumarsaurem Kali, so wird es nicht davon gelöst. Wird der voluminöse Niederschlag auf einem Filter ausgewaschen und getrocknet, so enthält er nach dem Glühen keine Spur von Kali.

Versetzt man fumarsaures Kupferoxyd mit wässrigem Ammoniak, so erhält man beim Erwärmen eine dunkelblaue Flüssigkeit, die vorsichtig mit Alkohol gemischt, das Kupferoxydammoniaksalz in blauen, zarten Nadeln von seidenartigem Glanze fallen lässt.

Fumarsaures Manganoxydul. Versetzt man eine Lösung von essigsaurem Manganoxydul mit Fumarsäure und erwärmt, so erhält man ein in Wasser schwer lösliches, gelblich weisses Pulver; in Alkohol unlöslich, in verdünnten Säuren unter Zersetzung löslich. Es enthält 3 At. (24 p. c.) W., die es schon bei 100° vollständig abgiebt. Bei 100° enthält es 41,1 p. c. MnO (Rechnung 41,05).

Fumarsaures Kobaltoxydul. Setzt man zu essigsaurem Kobaltoxydul Fumarsäure, so erhält man eine rothgefärbte Flüssigkeit, die durch Abdampfen nicht krystallisirt. Die concentrirte Lösung wird durch Alkohol gefällt, und das so erhaltne Kobaltoxydulsalz mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Es stellt ein rosen-

rothes Pulver dar, leicht löslich in Wasser, weniger löslich in verdünntem Weingeist, durch Alkohol aus seinen concentrirten Lösungen fällbar. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt. Das Salz giebt bis 100° 2 At. (16 p. c.), bis 200° aber 3 At. (23,72 p. c.) W. ab. Bei 200° enthält es 43,17 CoO, die Rechnung fordert 43,23.

Fumarsaures Nickeloxyd. Wird wie das Kobaltsalz dargestellt. Die Lösung von fumarsaurem Nickeloxyd kann bis zur Syrupsconsistenz eingedampft werden, ohne dass sie krystallisirt. Aus den vorigen Lösungen durch Alkohol gefällt, stellt es ein hellmattgrünes Pulver dar, in Wasser, wässrigem Weingeist, wie in Ammoniak löslich. Es giebt bei 100° 26,5 W. (etwas über 3 At.), bis 200° aber 30,61, d. h. 4 At. (29,3). Das bei 200° getrocknete Salz enthält 42,92 NiO (Rechnung 43,27).

Neutrales fumarsaures Kali. Sättigt man Fumarsäure mit kohlensaurem Kali und dampft ab, so effloreseirt das neue Kalisalz sehr leicht: am Boden des Gefässes setzen sich bei gehöriger Concentration helle, glänzende, gestreifte Säulen ab, die zu klein sind, um näher bestimmt zu werden. Bei 100° giebt es mit Leichtigkeit 2 At. Wasser (15,7 p. c.) ab, indem es verwittert. In Wasser ist es sehr löslich, in verdünntem Weingeist weniger; aus concentrirten Lösungen kann es durch Akohol gefällt werden. Häufig erhält man bei diesem Process eine salzartige, flüssige Verbindung, die erst nach 12—24 Stunden zu einem krystallinischen Pulver sich umsetzt. Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung vorsichtig mit Essigsäure, so scheidet sich ein saures Salz ab, das in Wasser schwerer löslich ist, als das neutrale. Der Wassergehalt des aus Wasser krystallisirten, so wie des durch Alkohol gefällten ist derselbe (Versuch: 16,6—17,06 p. c.). Das lufttrockne Salz enthält 41,42 Kali. Die Formel $C_4 HO_3$, KO, 2 Aq. fordert 41,23 KO und 15,72 Aq.

Saures fumarsaures Kali. Sättigt man eine bekannte Quantität Fumarsäure mit kohlensaurem Kali, und setzt noch die gleiche Menge Fumarsäure zu, so erhält man eine Flüssigkeit, die beim Abdampfen sehr regelmässige Krystalle eines sauren Kalisalzes giebt, das bei 200° nur wenige Milligramme verliert, bei dieser Temperatur nicht verwittert und schwerer löslich ist als das neutrale Salz. — Fügt man zu einer kaltgesättigten Lösung von neutralem fumarsaurem Kali Fumarsäure in dem Verhältniss, dass ein saures Salz entsteht und befördert die Lösung der Säure durch etwas Wärme, so schlägt sich das saure Salz sehr bald in Form unregelmässiger Nadeln nieder, die durch Umkrystallisiren regelmässiger und schöner erhalten werden.

Das Salz giebt bis 200° kaum 1 p. c. W. ab, bei 230° getrocknet enthält es 30,7—30,9 p. c. Kali. Die Formel $C_4 HO_3$, KO + $C_4 HO_3$, HO fordert 30,49.

Fumarsaures Natron. Durch Sättigen von Fumarsäure mit kohlensaurem Natron erhält man eine Flüssigkeit, aus der man das Natronsalz entweder durch Abdampfen und Krystallisiren, oder durch

Digitized by Google

Fällen mit Alkohol erhalten kann. Das durch Alkohol gefällte ist ein krystallinisch-körniges Pulver; das krystallisirte besteht aus Nadeln oder regelmässigen Säulen, je nach der Concentration der Lösung. Beide Salze besitzen einen verschiedenen Wassergehalt.

Das durch Alkohol gefällte Salz giebt bei 100° 10 p. c. (1 At.) W., das krystallisirte dagegen bis 200° 25 p. c (3 At. W.). Bei 200° getrocknet enthalten beide Salze 38,7—38,85 Natron; die Rechnung verlangt 38,82.

Versucht man es, ein saures Natronsalz darzustellen, so erhält man beim Abdampfen ein Salz in warzenförmig vereinigten Blättchen, das in verdünntem Weingeist ziemlich löslich ist, durch Alkohol aber gefällt wird. Bis zu 100° erhitzt verliert es nur wenige Milligramme, wie das saure Kalisalz; bei 200° wird ein Theil der Säure abgeschieden, der an das Uhrglas sich sublimirt. Bei einem Versuch, das Natron zu bestimmen, sublimirt beim Erhitzen im Platintiegel der grösste Theil der ungebundnen Säure. Das Salz war demnach nur ein Gemenge von neutralem fumarsaurem Natron mit Fumarsäure. Ein Kali- und Natrondoppelsalz zu erhalten, misslang ebenfalls.

Fumarsaures Ammoniak. Sättigt man Fumarsäure mit kohlensaurem Ammoniak und verdampft die Lösung in der Wärme bei gewöhnlicher Temperatur, so verliert sie Ammoniak und reagirt sauer. Mit Ammoniak im Ueberschuss unter einer Glocke neben kaustischen Kalk gesetzt, verdampft sie sehr langsam; man erhält grosse, regelmässige Krystalle, die sauer reagiren und nach der Analyse als ein saures Ammoniaksalz sich erweisen. Sie bilden sich am schönsten durch langsames Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure und Kalk. Sie bilden vierseitige Säulen (des zwei- und eingliedrigen Systems) abgestumpft zu sechsseitigen; begränzt durch die grade Endfläche c und die schiefe Endfläche d. Sie lösen sich in Wasser und Weingeist, und enthalten 13,3—14,1 p. c. Ammoniak (nach $2C_4HO_3 + NH_4O$ 13,76).

Fumarsaures Quecksilberoxydul. Setzt man zu salpetersaurem Quecksilberoxydul eine Lösung von Fumarsäure oder eines fumarsauren Alkalis, so erhält man einen weissen, krystallinischen, sich leicht absetzenden Niederschlag, der bei 100° seine Farbe nicht verändert und nicht merklich an Gewicht verliert. Er enthält 81,13 Hg. O (Rechnung 81,0).

Wird eine kochende Lösung von Quecksilberchlorid mit Fumarsäure versetzt, so scheiden sich beim Erkalten beide Körper unverbunden ab. Salpetersaures Quecksilberoxyd mit Fumarsäure gekocht, verhält sich eben so; fein geriebnes Quecksilberoxyd wird selbst bei erhöhter Temperatur von Fumarsäure nicht aufgenommen. Quecksilberchlorid wird durch ein fumarsaures Alkali gefällt. Der erhaltne gelblichweisse Niederschlag zeigte sich unter der Loupe als ein Gemenge von 2 Salzen, einem weissen, krystallinischen und einem gelben in Nadeln.

Fumarsaures Silberoxyd wurde durch Zersetzen von fumarsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Die Atom-

gewichtbestimmung kann nicht durch Glühen des Salzes erzielt werden, da beim Erhitzen die Masse Feuer fängt und wie Schiesspulver abbrennt. Das Silber wurde als Chlorsilber bestimmt. Es betrug 69,9 p. c. Ag O (Rechnung 70,21).

Fumarsaures Eisenoxyd. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat wird von Fumarsäure weder in der Kälte noch in der Wärme aufgenommen. Versetzt man aber säurefreies Eisenchlorid mit fumarsaurem Kali, so erhält man einen voluminösen, zimmtbraunen Niederschlag, der sich schwer auswaschen lässt und dem bernsteinsauren Eisenoxyd in seinen physikalischen Eigenschaften ähnlich ist. In Ammoniak unlöslich; in Säuren löslich. Der in der Kälte, so wie in der Siedhitze erhaltne Niederschlag besitzt dieselbe chemische Zusammensetzung. Er enthält nämlich bei 200° 43,7—44,5 p. c. Eisenoxyd. Die Formel $2\,C_4\,H\,O_3 + Fe_2\,O_3$ fordert 44,22.

Mit Chromoxyd und Thonerde scheint die Fumarsäure keine Verbindung einzugehen. — Digerirt man saures fumarsaures Kali mit basisch salzsaurem Antimonoxyd in der Wärme und filtrirt nach einigen Stunden ab, so enthält die Flüssigkeit keine durch Schwefelwasserstoff nachweisbare Spur von Antimonoxyd gelöst. Eine dem Brechweinstein analoge Verbindung existirt demnach nicht.

Zusammensetzung der untersuchten fumarsauren Salze.

Salz.	Formel.	Säure.	Basis.	Wasser.
Kryst. fumars. Bleioxyd	$\overline{F}$, Pb O, 2 Aq.	27,56	62,38	10,06
Wasserfr. — —	$\overline{F}$, Pb O	30,64	69,36	—
3 basisches — —	$\overline{F}$, 3 Pb O	12,84	87,16	—
1½ basisches — —	2 $\overline{F}$, 3 Pb O	22,74	77,26	—
Anders kryst. — —	$\overline{F}$, Pb O, 3 Aq.	26,27	59,39	14,34
Kryst. fumars. Baryt	$\overline{F}$, Ba O	39,16	60,84	—
Kryst. fumars. Strontian	$\overline{F}$, Sr O, 3 Aq.	38,48	40,44	21,08
Wasserfr. fum. Strontian	$\overline{F}$, Sr O	48,76	51,24	—
Kryst. fumars. Kalk	$\overline{F}$, Ca O, 3 Aq.	47,04	27,19	25,77
Wasserfreier —	$\overline{F}$, Ca O	63,34	36,66	—
Kryst. fumars. Magnesia	$\overline{F}$, Mg O, 4 Aq.	46,51	19,51	33,98
Desgl.	$\overline{F}$, Mg O, 2 Aq.	56,04	23,50	20,46
Wasserfr.	$\overline{F}$, Mg O	70,45	29,55	—
Kryst. fumars. Zinkoxyd	$\overline{F}$, Zn O, 4 Aq.	39,31	32,07	28,62
Desgl. nicht verwitternd	2 ($\overline{F}$, Zn O), 3 Aq.	47,83	39,07	13,10
Wasserfr. bei 120°	$\overline{F}$, Zn O	55,04	44,96	—

Digitized by Google

Salz.	Formel.	Säure.	Basis.	Wasser.
Kryst. fumars. Kupferoxyd	$\overline{F}$, Cu O, 3 Aq.	42,52	34,20	23,23
bei 100°	$\overline{F}$, Cu O, Aq.	50,45	40,39	9,16
bei 200°	$\overline{F}$, Cu O	55,41	44,59	—
Kryst. fumars. Manganoxydul	$\overline{F}$, Mn O, 3 Aq.	44,02	31,87	24,11
Wasserfr. fumars. Manganoxydul	$\overline{F}$, Mn O	58,95	41,05	—
Kryst. fumars. Kobaltoxydul	$\overline{F}$, Co O, 3 Aq.	43,31	32,97	23,72
Wasserfr. fum. Kobaltoxydul	$\overline{F}$, Co O	56,77	43,23	—
Kryst. fum. Nickeloxyd	$\overline{F}$, Ni O, 4 Aq.	40,10	30,60	29,30
Wasserfr. fum. Nickeloxyd	$\overline{F}$, Ni O	57,73	43,27	—
Neutr. fumars. Kali	$\overline{F}$, K O, 2 Aq.	43,05	41,23	15,72
Saures fumars. Kali	$\overline{F}$, K O + $\overline{F}$, H O	63,70	30,49	5,81
Kryst. fumars. Natron	$\overline{F}$, Na O, 3 Aq.	45,82	29,08	25,10
Durch Alkohol gefälltes	$\overline{F}$, Na O, Aq.	55,03	34,93	10,04
Wasserfr. bei 200°	$\overline{F}$, Na O	61,18	38,82	—
Saures fum. Ammoniak	2 $\overline{F}$ + NH_3, H O	79,01	13,76	7,23
Fumars. Quecksilberoxydul	$\overline{F}$, Hg_2 O	18,97	81,03	—
Fumars. Silberoxyd	$\overline{F}$, Ag O	29,79	70,21	—
Fumars. Eisenoxyd	2 $\overline{F}$ + Fe_2 O_3	55,78	44,22	—

(*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 31—56.)

Ueber das Amylmercaptan, von Krutzsch, und über Amyloxyd-Bisulfocarbonat, von O. L. Erdmann.

Das zu dem folgenden Versuche verwendete Fuselöl war aus einer Branntweinbrennerei bei Magdeburg bezogen und stellte ein ziemlich complicirtes Gemenge dar, in dem sich verhältnissmässig wenig Amyloxydhydrat vorfand. Es wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt und dann umdestillirt. Das Sieden begann bei 90°, der Kochpunct stieg aber bald auf 132°, wo er einige Zeit constant blieb und dann wieder stieg. Die bei 132—135° übergegangene Flüssigkeit wurde so lange rectificirt, bis man eine constant bei 32° kochende Flüssig-

keit hatte, die dann auch in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Amyloxydhydrat übereinkam. — Dieses wurde nun allmälig mit seinem gleichen Gewichte Schwefelsäure gemengt, damit geschüttelt, die saure Flüssigkeit durch kohlens. Kali gesättigt, das schwefels. Kali abfiltrirt, das Filtrat mit Kalilösung versetzt, dann in einer weiten Retorte mit Schwefelwasserstoffgas vollkommen gesättigt und im Chlorcalciumbade destillirt. Es bedarf dabei nur einer durch Wasser gekühlten Vorlage ohne besondern Kühlapparat. Das mit dem Wasser übergegangene Amylmercaptan wurde mittels einer Pipette abgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und für sich rectificirt.

Das Amylmercaptan ist eine farblose, ölige, stark lichtbrechende, bei 117° C kochende Flüssigkeit von durchdringend zwiebelartigem Geruche und einen spec. Gew. = 0,835 bei + 21° C. Die Analyse, in welcher der Schwefel nach Löwig durch ein Gemenge von kohlens. Baryt und Salpeter bestimmt wurde, ergab:

C	59,95	57,51	57,42	10 = 750		57,58
H	11,11	11,51	11,47	12 = 150		11,52
S	30,33	30,86		2 = 404		30,90
				1304		100,00

Das spec. Gewicht des Dampfs wurde = 3,631 gefunden (n. Dumas); die Rechnung giebt $\frac{14,33}{4}$ = 3,58.

Das Amylmercaptan vereinigt sich unter Wärmeentwicklung lebhaft mit Quecksilberoxyd. Das entstandene Merkaptid ist nach dem Erkalten blättrig und strahlig-krystallinisch, durchscheinend, in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether etwas löslich, über 100° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzbar, durch kochende Kalilauge unzersetzbar.

Mit essigs. Bleioxyd erzeugt das Amylmercaptan ein gelbes, terpenthinähnliches Coagulum, mit schwefels. Kupferoxyd eine grünliche, klebrige Verbindung; mit reinem Bleioxyd giebt es nur sehr langsam die erwähnte gelbe Masse und auf Kupferoxyd scheint es gar nicht zu wirken.

Erdmann bemerkt, dass sich auch ein Amyloxyd-Bisulfocarbonat (Xanthogensäure des Amyls) darstellen lässt, wenn man Amyloxydhydrat in der Kälte mit geschmolzenem Aetzkali sättigt, die Lösung mit Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction versetzt. Die Mischung erstarrt nach dem Erkalten zu einem Brei von fein blassgelblichen Nadeln, welche durch Abfiltriren, Waschen mit Aether und Auspressen zwischen Fliesspapier gereinigt werden. Uebergiesst man dieses in Wasser und Alkohol reichlich, in Aether wenig lösliche Kalisaz im trocknen Zustande mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich die Säure ab. — Ueber Chlorcalcium getrocknet stellt sich eine farblose oder blassgelbliche, ölige, sehr unangenehm und durchdringend riechende, sauer reagirende, entzündliche Flüssigkeit dar, welche in reinem Wasser untersinkt, aber auf

Digitized by Google

ihrer salzigen Mutterlauge schwimmt und die Haut tief gelb färbt. — Die Lösung des Kalisalzes fällt schwefels. Kupferoxyd flockig, citronengelb; essigs. Blei weiss, beim Kochen schwarz werdend; salpeters. Silber weiss, im Lichte und der Wärme schnell schwarz werdend; Quecksilberchlorid weiss, beim Erhitzen nicht schwarz werdend. (*J. f. prakt. Chem. XXXI. p.* 1—5.)

Untersuchung eines braungelben Guano, von Oellacher.

Der untersuchte Guano war lichtbraungelb, knollig, trocken, zerreiblich, mit lichten blättrig-krystallinischen Theilen und weissen Körnern bis zur Taubeneigrösse untermengt, von urinösem Geruch und salzigem Geschmack. Beim Erhitzen hinterlässt er eine Asche, in welcher Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Chlor nachweisbar sind. Nach der Analyse enthielt diese Sorte:

	Der ganze Guano.	Die reinsten weissen Körner.
Salmiak	2,25	—
Harns. Ammoniak	12,20	18,71
Oxals. Ammoniak	17,73	65,50
Phosphors. Ammoniak	6,90	5,00
Kohlens. Ammoniak	0,80	—
Humuss. Ammoniak	1,06	—
Phosphors. Ammoniakmagnesia	11,63	Spuren
Phosphors. Kalk	20,16	4,22
Oxals. Kalk	1,30	6,57
Kohlens. Kalk	1,65	—
Kochsalz	0,40	—
Schwefels. Kali	4,00	—
Schwefels. Natron	4,92	—
Wachsartige Substanz	0,75	—
Sand	1,68	—
Wasser	4,31	—
Unbestimmte organ. Substanz	8,26	—
	100,00	00

Diese Guanosorte zeichnet sich durch ihren grossen Gehalt an Ammoniaksalzen (52,57 p. c. mit 12,07 p. c. Ammoniak) und durch die grosse Menge der Phosphorsäure, besonders des phosphors. Kalks, von den durch Bertels und Völckel untersuchten Sorten aus. Der braune Guano von Bertels enthielt nur 33,74 p. c. Ammoniaksalze mit 9,53 p. c. Ammoniak, und der gelbe Guano von Völckel nur 32,4 p. c. Ammoniaksalze mit 7,95 p. c. Ammoniak.

Als Kennzeichen einer guten Guanosorte giebt der Verf. an, dass sie stark urinös riechen und sich wenigstens zu 50—70 p. c. unter

Ammoniakentwicklung in kochender Kalilauge lösen müsse. Die alkoholische Lösung soll mit Salzsäure versetzt einen reichlichen Niederschlag von brauner krystallinischer Harnsäure geben. Eingeäschert soll der Guano eine fast ganz in Salzsäure lösliche Asche hinterlassen und die salzs. Lösung soll mit Ammoniak einen weissen, gallertartigen Niederschlag geben, welcher nach den Trocknen und Glühen wenigstens 15—25 p. c. vom Gewichte des angewendeten Guano beträgt. (*Bachn. Repert. XXXII. p.* 289—320).

Uebes Paradieskörner, von Pereira.

Während man gegenwärtig in England unter Paradieskörnern nur die von der Küste von Guinea kommenden brennendscharfen Samen von *Amomum Granum Paradisi Smith* versteht, sind nach dem Verf. im Verlaufe der Zeit die Samen von nicht weniger als sieben Scitamineen mit diesem Namen belegt worden.

1) Die *Melligetta*, *Grana Paradisi*, *Cardamomum piperatum* des Valerius Cordus scheinen mit den Guineakörnern von *Amomum Granum Paradisi Smith* identisch zu sein.

2) Von manchen wird das *Cardamomum major* des Cordus mit seiner *Melligetta* verwechselt, wovor er jedoch selbst an einer Stelle warnt. Das *Card. majus* des Cordus kommt von *Amomum angustifolium Sonnerat et Smith* (*A. madagascariense Lamark*). Wenn Linné Madagascar mit als Heimath der Paradieskörner nennt, so hat er denselben Irrthum begangen. Diese Samen, welche der Verf. auch durch Royle unter dem Namen „Cardamom von Abyssinien" erhalten hat, schmecken gar nicht brennend, sondern angenehm aromatisch.

3) Gaertner bildet eine Pflanze als *Zingiber Melaegueta* ab, von der er die Paradieskörner herleitet. Diese Samen sind aber von den Paradieskörnern durch ihre bleigraue Farbe und den geringen aromatischen Geschmack verschieden. Die Pflanze ist von Smith *Amomum macrospermum* genannt worden und wächst auf Sierra Leone, wo sie die Eingebornen *maboobo* nennen.

4) Die *Cardamome fausse maniguette* Guibourt's, in England als Java- oder Nepal-Cardamom vorkommend, heisst nach Royle in Saharunpore grosses Cardamom (*Bura Elachee*), in Kalkutta bengalisches Cardamom. Ainslie nennt sie grössere Cardamomensamen und giebt als Synonyme *Burrie Eelatchy* und *Dosi Elachi*, er hält sie für identisch mit den Paradieskörnern. Sie kommen aber von dem in Java einheimischen und in Nepal angebauten *Ammomum maximum Roxb.* — Der Verf. hat kürzlich 5 verschiedne grosse Exemplare dieser Frucht aus Madras erhalten, denen folgende Namen beigeschrieben waren: *Large sized Cardamoms; Segoor Jungle Card.; Card. from Malabar coast; round Cochin-Card.; oddor spare Cardamoms.* Weicht man die Kapsel in

Wasser auf, so sieht man, dass sie 9—13 häutige Flügel hat, welche für diese Art ganz charakteristisch sind. Die Samen sind schwach aromatisch.

5) Ferner sind, wie schon früher erwähnt, die Ceylon-Cardamomen von *Elettaria major Sm.* mit den Paradieskörnern verwechselt worden.

6) Burmann, in dessen *Thesaurus Zeylanicus* rücksichtlich der Synonyme von Cardamom und Paradieskörnern die grösste Verwirrung herrscht, hält sein *Cardamomum Zeylanicum fructu rotundo nigro*, welches wahrscheinlich die *Alpinia Allaghas Roscoe* ist, für die Mutterpflanze der Paradieskörner.

7) *Clusius-Cardamom* nennt der Verf. eine von Clusius zuerst bemerkte und beschriebne höchst selten vorkommende Frucht. Sie wurde von Clusius um 1600 zuerst zufällig bei einem Apotheker ohne weitere Bemerkung gefunden. 200 Jahre später fand Smith dieselbe zufällig unter grossen Cardamomen von Madagascar bei einen Materialisten und beschrieb sie als *Amomum Clusii*. Kürzlich erhielt der Verf. ein drittes Exemplar von einem Materialisten. Die Kapsel ist dem *Meltigetta* und Madagascar-Cardamom ähnlich, die Samen schmecken aber nicht scharf brennend, sind nicht durchaus eckig, sondern länglich und eiförmig und vollkommen glatt. (*Buchn. Rep. XXXII. p.* 349—359.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des milchsauren Eisenoxyduls, von C. Brunner, Sohn. Der Verf. sättigt die aus Molken an der Luft in der Sonnenwärme sich bildende Milchsäure in dem Masse, als sie sich bildet mit kohlens. Natron. Ist aller Zucker in Milchsäure verwandelt, so wird die aufschwimmende Haut getrennt, die Flüssigkeit aufgekocht, das Käsestoffcoagulum abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz gebracht. Dabei sättigt man die etwa noch vorhandne freie Säure genau mit kohlens. Natron. Etwaigen Natronüberschuss stumpft man durch Schwefelsäure ab. Die concentrirte Lösung wird nun mit einer Auflösung von einem dem verbrauchten kohlens. Natron gleichen Gewichte reinen schwefels. Eisenoxyduls in 2 Th. Wasser im Wasserbade gemengt und erwärmt. Es bildet sich bald eine Krystallhaut. Man lässt erkalten, nimmt die dicke weisse Kruste von reinem krystall. milchs. Eisenoxydul ab, wäscht sie mit lauem Wasser aus, übergiesst sie mit etwas concentr. Alkohol und trocknet sie. — Die Mutterlaugen werden weiter eingedampft, die krystallisirten Salze abgeschieden, das in der Flüssigkeit enthaltne milchs. Eisenoxyd durch kohlens. Natron zersetzt, das Eisenoxyd abfiltrirt und die erhaltne Lösung von milchs. Natron wieder wie oben mit Eisenvitriol behandelt. (*B. Rep. XXXII. p.* 335—339).

Verfälschtes Guajakharz. Riegel hat kürzlich ein in grossen, dichten, unförmlichen, etwas eckigen, dunkelbraunen oder röthlichbraunen,

durchscheinenden Stücken von glänzendem muschligen Bruche vorkommendes Guajakharz beobachtet, dessen Splitter gelbbraun, glänzend, durchsichtig, spröde, zu graubraunem Pulver zerreiblich sind. Dasselbe schmeckt Anfangs schwach süss-bitterlich, später etwas scharf, wird beim Kauen zähe, riecht schwach, nicht unangenehm, verbreitet auf glühenden Kohlen einen balsamischen Geruch und starken, reizenden Rauch. Wasser zieht daraus sehr wenig aus; fette und äther. Oele lösen fast nichts; dagegen geben Aether und Alkohol braune durch Wasser fällbare Lösungen. Wässriges Ammoniak löst ½ — ½ des Harzes auf, die Lösung wurde durch Salpetersäure grünlichblau, beim Verdunsten blieb ein braunes, in Alkohol lösliches Harz, dessen alkoholische Lösung durch *Infus. Sem. Colchici*, Kleber, Chlorwasser intensiv blau gefärbt wurde. Also Guajakharz. Der in Ammoniak ungelöste Theil gab eine alkoholische Lösung, welche durch die genannten Mittel nicht geblaut wurde; er färbte Eisenchloridlösung grün und löste sich in Terpenthinöl nicht auf. Da also dieser Theil weder Guajakharz noch Colophonium ist, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit dem bei Darstellung der Benzoësäure zurückbleibenden geschmolznen Benzoëharze vor. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 361—363).

Käufliches Nelkenöl. Winckler destillirte käufliches, sehr dunkel gefärbtes Nelkenöl, und erhielt dabei einen ziemlich beträchtlichen, hellgrauen, fettig schmeckenden und nach Nelken riechenden Rückstand, der sich in der Hitze leicht entzündete und beim Verbrennen kohlens. Kalk hinterliess. Aether zog daraus eine kleine Menge eines nach Nelken riechenden Harzes. Das in Aether unlösliche wurde in Wasser suspendirt, mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, einige Zeit damit digerirt und dann filtrirt; der Kalk war in das Filtrat übergegangen, der Filterinhalt aber, aus Weingeist umkrystallisirt, verhielt sich ganz als Nelkenkampher. Es fragt sich nun, ob die Verbindung des Nelkenkamphers mit Kalk im Oele schon vorhanden war, oder erst von dem angewendeten kalkhaltigen Wasser herrührt. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. XII. p.* 355.)

Essigprüfung. Pettenkofer hat die neulich von Artus zu Entdeckung von Seidelbast, spanischem Pfeffer und Bertramswurzel im Essig empfohlene Methode nicht zuverlässig gefunden. Besser verfährt man so, dass man 2—3 Unzen des Essigs fast zur Trockne abdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol vermischt, die Säure mit etwas kohlens. Kali sättigt und filtrirt. Etwa vorhandene scharfe Pflanzenstoffe sind nun in der alkoholischen Tinctur, die man zur Extractdicke abdampft. Schon der Geschmack des Extracts wird zeigen, ob etwas Scharfes da ist. Die wässrige, mit etwas Essigsäure versetzte Lösung dieses Extracts wird bei Anwesenheit von spanischem Pfeffer in reichlichen, in concentr. Essigsäure nur schwierig löslichen Flocken durch Galläpfelinfusion gefällt; bei Seidelbast ist der Niederschlag nur pulvrig, geringer und in Essigsäure leicht löslich. Chlorwasser giebt mit der Extractlösung eine permanente, opalescirende, durch Salmiaklösung verschwindende Trübung, wenn spanischer Pfeffer da ist; die Trübung mit Seidelbast dagegen klärt sich bald unter Absatz einiger Flocken und wird von Salmiak nicht afficirt. — Bertramswurzel giebt keine bestimmten Reactionen. Ist indessen weder span. Pfeffer noch Seidelbast da und das Extract dennoch scharf, so ist wahrscheinlich Bertramswurzel angewendet worden. (*B. Rep. XXXIII. p.* 87—91.)

Digitized by Google

Neue Analyse der Adelheidsquelle von Heilbrunn, von Buchner j. Der Verf. hat gefunden, dass das Wasser dieser Quelle eine veränderliche Zusammensetzung hat, wie aus der Vergleichung der im Juni und August 1842 angestellten Analyse erhellt. Eine im October angestellte Analyse stimmte mit der vom Juni überein und ganz ähnliche Resultate giebt die Buchner'sche Analyse der Quelle. Diese Zusammensetzung scheint also die gewöhnliche zu sein. Da aber die Differenz in den Jod- und Bromverbindungen sehr unbedeutend ist, so wird der Einfluss der Verschiedenheit auf die medicinische Wirkung nicht gross sein. 16 Unzen des Wasssers enthielten:

	Im Juni	im August.
Jodnatrium	0,220	0,197
Bromnatrium	0,150	0,116
Chlornatrium	39,097	28,248
Chlorkalium	0,022	—
Kohlens. Natron	6,518	5,679
Kohlens. Ammoniak	0,082	—
Kohlens. Kalk	0,436	0,476
Kohlens. Magnesia	0,107	0,256
Eisenoxyd	0,080	0,114
Thonerde	0,027	0,018
Kieselerde	0,107	0,186
Organ. Substanz	0,055	0,020
	46,901	35,310 Gran.

Ausserdem enthält das Wasser eine geringe Quantität Kohlenwasserstoffgas, Kohlensäure und atmosphärische Luft, zusammen kaum 1 Cub. Zoll in 100 Cub. Zollen. Das Jod bestimmte der Verf. theils als Jodpalladium, theils als Jodsilber, indem er im letztern Falle die Flüssigkeit mit so viel Ammoniak versetzte, dass gar kein Brom- und Chlorsilber niederfallen konnte. Die Differenz beider Bestimmungen war sehr gering; 4 fl. Wasser gaben 1,04 Gr. Jodpalladium = 0,732 Gr. Jod und 1,392 Gr. Jodsilber = 0,748 Gr. Jod. (*B. Rep. XXXII. p.* 321—335).

Schwefelsilber als Haarfärbemittel. Nach Wimmer ist eine unschädliche Methode Haare zu färben die, dass man des Abends die Haare sorgfältig mit einem in essigs. oder salperters. Silberlösung getauchten Kamme durchkämmt, dann mit einem Tuche oder einer eng anschliessenden Mütze bedeckt. Am andern Morgen kämmt man sich mit einem zweiten in eine Auflösung von Einfach Schwefelkalium (durch Reduction von schwefels. Kali bereitet) getauchten Kamme, und darauf wieder mit der Silberlösung. Man trocknet dann die Haare gut ab und giebt ihnen durch Pomade oder Haaröl die Geschmeidigkeit wieder. (*B. Rep. XXXIII. S.* 85—86.)

Kautschukauflösung. Heusler empfiehlt, 4 Unzen Kautschuck mit 1½ fl. Leinöl bis zur völligen Auflösung zu kochen und dann zu coliren. Der Kautschuk wird vorher fein zerschnitten und während des Kochens mit einem hölzernen Spatel umgerührt. Dieser Firniss passt besonders gut zu Wasserdichtmachung des Schuhwerks. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 369).

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Im Verlage der Unterzeichneten ist so eben erschienen und an alle Buchhandlungen versandt:

Die Chemie

in ihrer Anwendung auf

Agricultur und Physiologie.

Von

Prof. Dr. Justus Liebig.

Fünfte

umgearbeitete und sehr vermehrte Auflage.

gr. 8. Fein Velinp. geh. 2½ Rthlr.

Die Thier-Chemie

oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf

Physiologie und Pathologie.

Von

Prof. Dr. Justus Liebig.

Zweite Auflage.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. 2 Rthlr.

Geschichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp.

Professor der Physik und Chemie an der Universität zu Giessen.

Erster Band.

Mit dem Bildnisse Lavoisier's.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. 2½ Rthlr.

Drei der wichtigsten und interessantesten literarischen Erscheinungen auf dem Gebiete der Chemie übergeben wir damit, zum Theil in neuen Auflagen, dem Publikum. Die volle Bedeutsamkeit der beiden ersten Werke ist längst erkannnt, und kein höher gebildeter Chemiker, Landwirth, Pharmaceut oder Arzt darf sie heute noch ignoriren. Die 5te Auflage der **Liebig**'schen Agriculturchemie ist gegen die frühern **um die Hälfte erweitert** und durch neue Abschnitte vom höchsten Interesse vermehrt, z B. über den Ursprung des Schwefels, den Ursprung der Ackererde, die Brache etc.

Kopp's Geschichte der Chemie, die Entwicklung dieser herrlichen, **riesig** fortschreitenden Wissenschaft, in ihrer ganzen Fülle und in der geistreichsten Weise darstellend, wird für Jeden, der die Chemie nicht von der materiellsten Weise auffasst, eins der interessantesten und wichtigsten Werke sein, — **eine** wissenschaftlichere Begründung und höchst lehrreiche Ergänzung jedes **Lehrbuches** der Chemie. —

Braunschweig, Januar 1844. **Friedrich Vieweg u. Sohn.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

(*Hierzu eine Beilage von* EDUARD GRESSLER *in* ERFURT.)

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

20. März 1844. № 12.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Constitution der maleïnsauren Salze, von Dr. Büchner jun. — Einige Beobachtungen über die Wirkung der Ammoniaksalze und salpetersauren Salze als Düngerarten, von Kuhlmann u. Schattenmann. — Ueber das Verhalten der destillirten Wässer zu Jod, von Gruner. — Bemerkungen über die Gährung der Zuckerarten und die Veränderung des Rohrzuckers durch Säuren, von Soubeiran u. Biot.

KL. MITTH. Extractionsapparat von Reinsch. — Analyse der *rad. Bryoniae*, von Schwertfeger. — Unechtes Opium. — Einwirkung der Alkalien auf Bienenwachs. — Fossile *Pinus*-Zapfen. — Höllensteinformen

Ueber die Constitution der maleïnsauren Salze, von Dr. Büchner jun.

Wir haben bereits die allgemeine Einleitung zu dieser Arbeit mit zu Anfange der Abhandlung von Rieckher über die Fumarsäure gegeben und können daher gleich zu Betrachtung der maleïns. Salze übergehen. Die Maleïnsäure ist zweibasisch. Die neutralen Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, hygroskopisch, in Alkohol unlöslich, unkrystallisirbar. Mit dem Säurehydrate verbinden sie sich zu sauren, krystallisirbaren, in Wasser leicht löslichen Salzen. Kali und Natron bilden ein Doppelsalz. Die Erdsalze, sowohl die neutralen als die sauren, krystallisiren leicht, sie bilden weder unter sich noch mit den Alkalien Doppelsalze. — Die neutralen maleïns. Salze haben das eigne, dass sie meist neben den 2 At. fixer Basis auch noch die 2 At. Hydratwasser zurückhalten, welche bei 100° nicht entweichen. Dieselben sind durch Ammoniumoxyd ersetzbar, wenigstens im Kupfersalze. Diess scheint auf eine Vertretbarkeit dieser Hydratwasseratome durch neutrale maleïnsaure Metalloxyde hinzudeuten, so dass also wahrscheinlich ein maleïnsaures Kupferoxyd-Kali, maleïnsaures Nickeloxyd-Kali u. s. w. existirt. Der Vorrath der ziemlich kostbaren Maleïnsäure war aber nicht gross genug, um diese Doppelsalze wirklich darzustellen. Auffallend ist, dass die saure maleïnsaure Magnesia bei 100° auch das basische Wasseratom abgiebt. — Das Aequivalent der Maleïnsäure wird also durch $C_8 H_2 O_6$ darzustellen und = 1236,65 sein.

Neutrales maleïnsaures Kali erhält man durch Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Kali mit Maleïnsäure. Die wenig concentrirte Lösung scheidet nach längerem Stehen keine Krystalle ab. Erst beim Verdunsten bis zur Syrupconsistenz bilden sich einige wenige strahlenförmig zuammenhängende Krystalle, die von weicher, wachsartiger Beschaffenheit sind und sich leicht zerdrücken lassen. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Zur Analyse wurde eine concentrirte wässrige Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, wobei sich das Salz in Form eines weissen, krystallinischen, zusammengeballten Pulvers abschied, das durch öfteres Uebergiessen mit absolutem Alkohol von dem anhängenden Wasser befreit wurde, und getrocknet ein vollkommen weisses, körniges, sehr hygroskopisches Pulver darstellt. Das Salz ist wasserfrei und enthält bei 100° 48,678—48,948 Kali.

Saures maleïnsaures Kali. Wird eine bekannte Quantität Maleïnsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und hierauf eine gleiche Menge Maleïnsäure hinzugegeben, so erhält man beim Erkalten der durch gelindes Verdampfen ziemlich concentrirten Flüssigkeit kleine Krystalle von saurem maleïnsaurem Kali. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; die wässrige Lösung färbt Lakmuspapier stark roth. — Durch Behandeln mit Alkohol wird ihm das zweite Atom des Säurehydrats nicht entzogen. Versetzt man concentrirte Lösungen von neutralem Kalisalz mit freier Maleïnsäure, so fällt das saure Salz nicht sogleich nieder, und nur erst nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle dieses Salzes ab. Sie enthalten kein Krystallwasser, dagegen zwei Atome Hydratwasser, die bei 100° C. nicht austreten. Bei 100° enthält das Salz 28,852 p. c. Kali.

Neutrales maleïnsaures Natron wird erhalten durch Sättigen einer Lösung von Maleïnsäure mit kohlensaurem Natron; es ist zweckmässig, die Flüssigkeit zu erwärmen, weil sich sonst leicht doppelt kohlensaures Natron bildet, wie diess auch bei der Darstellung des Kalisalzes beobachtet werden muss. Eine ziemlich concentrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten keine Krystalle; wird sie durch Abdampfen auf die möglichste Concentration gebracht, so erstarrt sie nach und nach zu einer dünnen, trüben Gallerte von kleinen Krystallnadeln, die sich nur schwierig trocknen lassen und eine grosse Menge Mutterlauge einschliessen, zu welcher das abgeschiedene Salz nur in geringem Verhältnisse steht. Das neutrale maleïnsaure Natron ist, wie das Kalisalz, unlöslich in Alkohol; es wurde daher eine möglichst concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, und das hierdurch gefällte, von noch eingeschlossenem Wasser zusammengeballte, klebrige Salz, so oft mit Alkohol übergossen und längere Zeit damit in Berührung gelassen, bis eine herausgenommene Probe, auf Löschpapier getrocknet, sich leicht pulvern liess. So dargestellt, ist das Salz vollkommen weiss, von körnig krystallinischer Beschaffenheit. Es ist nicht hygroskopisch. Bei 100° hält es noch 1 At. Wasser zurück und giebt 37,02 p. c. Natron.

Saures maleïnsaures Natron. Setzt man zu einer Lösung

Digitized by Google

von neutralem, maleïnsaurem Natron dieselbe Quantität Maleïnsäure, welche ersteres gebunden enthält, so erhält man beim langsamen Verdunsten ziemlich deutlich rhombische Säulen. Die Krystalle sind ziemlich schwer löslich in kaltem, löslicher in heissem oder kochendem Wasser; vermischt man daher concentrirte Lösungen von neutralem, maleïnsaurem Natron und freier Maleïnsäure, so entsteht ein krystallinischer körniger Niederschlag von saurem maleïnsaurem Natron. Die Krystalle sind unlöslich in Alkohol; die wässrige Lösung röthet stark Lakmuspapier; durch Alkohol wird aus ihr das säure Salz abgeschieden; beim Erkalten einer concentrirten Lösung bildet sich ein Haufwerk kleiner Nadeln. Das Salz enthält ausser einem Aequivalent basischen Wassers, noch sechs Aequivalente Krystallwasser, welche letztere bei 100° C. austreten. — Versetzt man neutrales, maleïnsaures Natron mit Essigsäure, so fallen kleine Krystalle von saurem, maleïnsaurem Natron nieder, wenn die Lösung concentrirt ist; bei mässiger Verdünnung erfolgt die Bildung dieses Salzes erst nach einiger Zeit, und die Krystalle sind deutlicher ausgebildet. — Das lufttrockne Salz verliert bei 100° 28,32 p. c. W., das bei 100° getrocknete Salz enthält 22,43 Natron, 35,15 C, 2,29 H.

Maleïnsaures Kali-Natron. Sättigt man eine gewisse Quantität einer Lösung von Maleïnsäure genau mit kohlensaurem Natron, setzt zu der gesättigten Flüssigkeit dieselbe Menge Maleïnsäurelösung hinzu und neutralisirt nun mit kohlensaurem Kali, so erhält man, nachdem die Salzlösung durch Verdunsten bis fast zur Syrupsconsistenz concentrirt worden ist, nach dem Erkalten kleine Krystalle, welche denen des weinsauren Kalkes nicht unähnlich sind, und in der beim Erkalten dünn gallertatig gewordenen Mutterlauge umherschwimmen. Die erhaltne Quantität der Krystalle steht zu der in der Mutterlauge noch gelösten Menge Salzes in sehr geringem Verhältniss. Beim Verdunsten einer kleinen Quantität der Salzlösung auf einem Uhrglase unter Schwefelsäure hinterbleibt eine klebrige, gummiartige Materie, von wenig krystallinischem Ansehen, die an der Luft in kurzer Zeit Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. — Die Eigenschaft dieses Salzes, in Alkohol unlöslich zu sein, wurde zur Darstellung desselben benutzt, und eine möglichst concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, wobei sich das Salz zuerst in Form eines krystallinischen Breies abscheidet. Durch wiederholtes Uebergiessen desselben mit wasserfreiem Alkohol, und längere Zeit mit letzterem in Berührung gelassen, bleibt endlich das Salz als krystallinisches, vollkommen weisses Pulver zurück, das an der Luft leicht zerfliesst. — Das Salz giebt bei 100° 9,13 p. c. W. ab — 2 Atome. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 25,333 – 25,780 Kali und 17,619 — 17,639 Natron.

Neutrales maleïnsaures Ammoniak erhält man durch Uebersättigung einer Lösung von Maleïnsäure mit Ammoniak und Verdunsten der Flüssigkeit unter einer Glocke neben Kalk in einer Atmosphäre von Ammoniak, wobei es als krystallinische Gallerte zurückbleibt. Es ist unlöslich in Alkohol, und kann daher auch durch Ver-

Digitized by Google

mischen einer concentrirten Salzlösung mit absolutem Alkohol als weisses krystallinisches Pulver dargestellt werden. Durch öfteres Uebergiessen mit Alkohol wird es vollkommen trocken erhalten; aber kaum mit der Luft in Berührung gebracht, zieht es wieder Feuchtigkeit an. Versucht man das durch Fällen einer concentrirten Salzlösung mit absolutem Alkohol dargestellte, durch wiederholtes Uebergiessen mit demselben und rasches Pressen zwischen Löschpapier möglichst trocken erhaltene Salz unter einer Glocke neben Schwefelsäure, vollständig lufttrocken zu machen, so zieht es gleichzeitig mit der Schwefelsäure bis zum Zerfliessen Feuchtigkeit an, und erst nach längerem Stehen entzieht die Schwefelsäure dem Salze das Wasser.

Saures maleïnsaures Ammoniak. Setzt man zu einer Lösung von neutralem maleïnsaurem Ammoniak so viel Maleïnsäure hinzu, als in ersterer an Ammoniak gebunden vorhanden ist, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen in gelinder Wärme das saure Salz in Form tafelförmiger Blättchen liefert. Die Krystalle sind leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Die Lösung röthet Lakmus; sie muss, ehe sich aus ihr Krystalle beim Erkalten abscheiden, ziemlich concentrirt sein, und kann zum Kochen erhitzt werden, ohne dass sich aus ihr freies Ammoniak entwickelt. Die Krystalle enthalten kein Krystallisationswasser, dagegen 1 At. basischen Wassers. Das vollkommen lufttrockne Salz verliert bei 100° C. nichts mehr an Gewicht. Eine Elementaranalyse gab:

C	36,363	8	=	611,504	36,488
H	5,159	7	=	87,346	5,212
O	48,023	8	=	800,000	47,737
N	10,455	1	=	177,036	10,463
	100,000			1675,886	100,000

Durch Platinchlorid wurden 12,68—12,71 p. c. Ammoniak erhalten.

Saures maleïnsaures Ammoniak und Kali. Wird eine Lösung von saurem maleïnsaurem Ammoniak mit Kali genau neutralisirt, so bilden sich beim Abdampfen der Flüssigkeit bei gelinder Wärme an den Wandungen des Gefässes kleine körnige Krystalle, die von so weicher Beschaffenheit sind, dass sie sich mit Leichtigkeit zu einem dünnen Brei zerdrücken lassen. Die Bildung derselben erfolgt nur bei einer starken Concentration der Flüssigkeit, wobei das Abdampfen sehr gut über dem Wasserbade geschehen kann, ohne dass Ammoniak entweicht und die Flüssigkeit sauer reagirt. Will man aber die Krystalle zwischen Löschpapier trocknen, so geht alles Ammoniak in das Papier. Mit Natron findet ganz dasselbe Statt.

Neutraler maleïnsaurer Baryt. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Baryt eine concentrirte Lösung von Maleïnsäure, so dass ersterer im Ueberschuss vorhanden bleibt, so entsteht ein weisser, krystallinisch körniger Niederschlag. Dieser ist löslich in freier Maleïnsäure, daher ein Ueberschuss von letzterer ver-

Digitized by Google

mieden werden muss. Er ist ferner löslich in freier Essigsäure; daher die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit beim Sättigen mit Ammoniak noch einen krystallinischen Niederschlag fallen lässt, der sich seinem Aeussern nach von dem erstern nicht unterscheidet. Beide sind in kaltem Wasser sehr wenig, ziemlich löslich dagegen in kochendem; die kochend heiss filtrirte, möglichst gesättigte Auflösung giebt beim Erkalten kleine, sternförmig gruppirte, feine glänzende Nadeln. Ebenso erhält man sie beim weitern Eindampfen der Flüssigkeit unter dem Siedepunct; wird dieser erreicht, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine starke Salzhaut, die in der Form kleiner krystallinischer tafelförmiger Blättchen zu Boden fällt, die milchweiss glänzend, unlöslich in Alkohol sind, und sich fettig anfühlen wie Borsäure. — Da dieses Salz ziemlich löslich in kochendem Wasser ist, so kann die Darstellung desselben auch durch Kochen einer verdünnten Lösung von Maleïnsäure mit kohlensaurem Baryt geschehen. — Auf jede Art dargestellt enthält das Salz 4 Aeq. Wasser, wovon die Hälfte (5,62 p. c.) als Krystallw. bei 100° austritt. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 57,224 p. c. Baryt,

Saurer maleïnsaures Baryt. Der in kaltem Wasser schwer lösliche neutrale maleïnsaure Baryt löst sich in freier Maleïnsäure mit Leichtigkeit auf. Die Darstellung dieses Salzes kann daher sowohl dadurch geschehen, dass man zu neutralem, maleïnsaurem Baryt so lange Maleïnsäure setzt, bis sich derselbe vollkommen gelöst, — als auch dass man kohlensauren Baryt in einer bekannten, durch Wasser verdünnten Quantität Maleïnsäure, bei Anwendung von Wärme löst, und der, vom überflüssig zugesetzten, kohlensauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, eine Quantität freier Maleïnsäure zusezt, die der in dem neutralen Salze enthaltenen Menge entspricht. Beim Abdampfen erhält man in beiden Fällen ein Haufwerk kleiner Krystalle. Die Krystalle sind unlöslich in Alkohol; die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier. Sie enthalten auf ein Atom Maleïnsäure ein Atom Baryt und ein Atom basischen Wassers nebst fünf Atomen Krystallwasser, die bei 100° C. austreten (19,67 p. c.). Das bei 100° getrocknete Salz giebt 41,272—41,455 p. c. Baryt.

Neutraler maleïnsaurer Kalk. Trägt man in eine kochende Lösung von Maleïnsäure so lange kohlensauren Kalk, als noch ein Aufbrausen und Auflösen desselben erfolgt, filtrirt die Flüssigkeit von dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalk ab, so erhält man beim Eindampfen derselben in gelinder Wärme, kleine, nadelförmige Krystalle, die sich als dünne Salzkrusten ablagern und einzeln betrachtet irisiren. Sie sind unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. Freie Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak schlagen daraus den Kalk nieder. Die Auflösung ist vollkommen neutral. Die Krystalle enthalten auf ein Atom Kalk ein Atom Hydratwasser, das bei 100° nicht weggeht, aber kein Krystallisationswasser. Die Analyse ergab 32,699—32,931 p. c. Kalk.

Saurer maleïnsaurer Kalk. Löst man neutralen, maleïnsauren Kalk, bei gelinder Wärme, in freien Maleïnsäure auf, oder

setzt man zu einer Lösung des neutralen Kalksalzes eine der in ihm enthaltenen Menge Säure entsprechende Quantität Maleïnsäure hinzu, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Abdampfen Krystalle des sauren, maleïnsauren Kalkes liefert. Ihre Bildung erfolgt erst dann, wenn die Flüssigkeit ziemlich concentrirt ist; sie treten als lange rhombische Prismen auf, die aus Aggregaten kleinerer Prismen bestehen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung röthet stark Lakmus; Oxalsäure fällt daraus den Kalk, als oxalsauren Kalk. Die Krystalle enthalten 1 Atom basischen Wassers und 5 Atome Krystallwasser (24,1 p. c., welche bei 100° fortgehen). Durch Liegen an der Luft erleiden sie keine Veränderung. — Das bei 100° getrocknete Salz gab 20,815—20,943 p. c. Kalk.

Saurer maleïnsaurer Kalk und Natron. Neutralisirt man eine kochende Lösung von saurem maleïnsaurem Kalk genau mit kohlensaurem Natron, oder trägt man in eine Lösung von saurem, maleïnsaurem Natron so lange kohlensauren Kalk, als noch unter Entwicklung von Kohlensäure gelöst wird, so erhält man beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit feine, seidenartige, glänzende, irisirende Krystallnadeln, die ihrem Aeussern nach von einander sich durch ihre Form nicht unterscheiden. Die Mutterlauge reagirt vollkommen neutral. — Die Analyse der Krystalle zeigte jedoch, dass sie nur eine Zusammenkrystallisation in unbestimmten Verhältnissen sind.

(Der Schluss folgt im nächsten Stück.)

Einige Beobachtungen über die Wirkung der Ammoniaksalze und salpetersauren Salze als Düngerarten, von Kuhlmann und Schattenmann.

Bouchardat hatte früher angegeben, dass alle Ammoniaksalze in einer Lösung von $^1/_{1000}$ als Gifte auf die Pflanzen wirken, und dass daher der Stickstoff der Pflanzen von ihnen nicht herrühren könne. Sei es, dass dieser Erfolg in der Concentration der Lösungen oder darin seinen Grund habe, dass die Pflanzen bei den Versuchen ihren übrigen Lebensbedingungen mehr oder weniger entrückt waren; keinenfalls kann er die im Grossen von ammoniakalischer Düngung gesehenen Erfolge und die daraus gezogenen Folgerungen widerlegen. Kuhlmann giebt im Folgenden die Resultate eines von ihn angestellten grossen Versuchs. Eine ganz gleichmässig beschaffne Wiese wurde in Streifen von 3 Ares getheilt, diese Streifen mit Gräben begrenzt und nun 8 davon mit den in der Tabelle benannten, durch Wasser stets auf 975 Litres verdünnten Düngemitteln am 28. März 1843 begossen. Kurz darauf trat bis zum 5. April starkes Regenwetter ein. Die Wirkung der Düngung war schon nach wenig Tagen an der Färbung der gedüngten Streifen sichtbar. Am 30. Juni wurde gemäht, das Gras an der Sonne rasch getrocknet und das Heu jedes Streifens gewogen.

Digitized by Google

Zwischen je zwei gedüngten Streifen war allemal ein ungedüngter gelassen worden, um den Vergleich leicht zu machen. Die ungedüngte Wiese gab per Hectare 4000 Kil. Heu und der Preis von 100 Kil. Heu war 8 Fr. Ferner ist noch zu bemerken, dass das erwähnte ammoniakalische Wasser der Gasfabriken 4° B wog, vor der Anwendung zur Düngung aber mit seinem doppelten Volumen des von den Knochen einer Gallertefabrik abgegossnen salzsauren Wassers vermischt wurde; es kam dadurch in der That eine mit phosphorsaurem Kalk gemischte unreine Lösung von Salmiak auf das Feld — eine Methode, die ammoniakalischen Gaswässer und die bisher unbenutzt beseitigten sauren Wässer der Gallertefabriken zu benutzen, welche nicht genug empfohlen werden kann, da sie bei der Billigkeit dieser Materialien eine ökonomisch äusserst vortheilhafte Düngung gewährt*. Unter 6 ist in der Tabelle das Wasser aufgeführt, mit dem die frischen Knochen ausgekocht werden, ehe man sie calcinirt, es enthält 2½ p. c. etwas veränderten Leims. Der unter 8 angewandte Flamänder Mist war etwas weniger wässrig, als er gewöhnlich zu sein pflegt.

Düngerart.	Quantität per Hectare.	Preis auf dem Felde.	Ernte per Hectare	Werth des geernteten Ueberschusses**.	Gewinn od. Verlust.
Salmiak	266 Kil.	266 Fr.	5716 Kil.	137,28 Fr.	— 128,72 Fr.
Schwefels. Ammoniak	266 „	159,6 „	5233 „	98,64 „	— 60,96 „
Schwefels. Natron	133 „	86,45 „	4800 „	64,00 „	— 22,45 „
Salpeters. Natron	266 „	172,90 „	5723 „	137,84 „	— 35,06 „
Ammoniak.Gaswass. (s. ob.)	5400 Ltr.	45,00 „	6300 „	184,00 „	+ 130,00 „
Wass. d. Thierkohlenfabrik.	21666 „	162,5 „	6493 „	199,44 „	+ 37,00 „
Pferdeharn	21666 „	162,5 „	6240 „	179,20 „	+ 17,20 „
Flamänd. Mist	21666 „	162,5 „	7433 „	274,64 „	+ 112,64 „

In 100 Th. Salmiak sind 26,5, in schwefels. Ammoniak 21,4, in salpeters. Natron 16,6, in trocknen Leim 17 Stickstoff enthalten.

Es ergiebt sich, dass im Allgemeinen die Vermehrung des Ertrags dem Stickstoffgehalte der Salze entspricht; bei salpeters. Natron ist jedoch das Resultat noch bedeutender. Hierdurch ist bewiesen, dass, um einen gewissen Ertrag zu erzielen, der Stickstoff nicht allein aus der Atmosphäre kommen kann. Dennoch ergiebt sich bei einfacher Betrachtung der Tabelle, dass der durch den stickstoffigen Dünger erzielte Mehrertrag weit bedeutender ist, als dem Stickstoffe

---

* Der Verf. bedient sich seit einigen Jahren dieser Düngung auf Wiesen, und erlangt damit 3–4 Schnitte.

** Nämlich über 4000 Kil., die ohne Düngung geerntet wurden.

Digitized by Google

des Düngers allein entspricht, denn er enthält 1—4 mal so viel Stickstoff, als der Dünger. Diess erklärt sich daraus, dass stickstoffhaltiger Dünger auch als Reizmittel auf die Pflanzen wirkt, und also, indem er den ganzen Vegetationsprocess erhöht, auch die Absorption aus der Atmosphäre steigert.

Um die Wirkung der Ammoniaksalze vollständig zu beurtheilen wird es auch noch nöthig sein darauf hinzudeuten, was schon Boussingault bemerkt hat, dass sie wahrscheinlich hier eine ähnliche Rolle spielen, wie bei der Salpeterbildung. Sie befördern den Uebergang der Salze in die Pflanze. Phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Magnesia und Kieselerde können sich unter Mitwirkung kohlensaurer Alkalien etwas in Wasser lösen und absorbirbar werden, schwefels. Salze und die Salze der Alkalien sind an sich löslich, aber von letzten sind die Chlorverbindungen, die sich gerade häufig im Boden und im Dünger finden, als solche für die Pflanze — welche pflanzensaure Alkalien bilden will — nicht brauchbar. Andrerseits enthält jeder Boden kohlens. Kalk — der bekanntlich selten frei von Alkali ist — und dieser wird unter dem Einflusse der Sonnenwärme den Salmiak und das schwefelsaure Ammoniak zerlegt, wodurch lösliche Kalksalze und kohlensaures Ammoniak entstehen. Kohlensaures Ammoniak ist aber auch das unmittelbare Product der Fäulniss thierischer Substanzen. So kommt also kohlens. Ammoniak mit den Chlorüren der Alkalimetalle in Berührung; ist dabei der Boden alkalisch, wie er es in der Regel ist, und wie er es durch Kalk-, Asche-Düngung u. s. w. leicht gemacht werden kann, so wirken beide aufeinander. Es entstehen kohlensaure Alkalien, welche nicht allein selbst leicht absorbirt werden, sondern auch die Absorption des phosphors. Kalks u. s. w. vermitteln — andrerseits Salmiak, der zum Theil selbst absorbirt werden mag, zum Theil wieder durch den kohlensauren Kalk des Bodens zerlegt wird und den Uebergang einer neuen Menge alkalischer Salze vermittelt u. s. w.

So stellen sich also die Ammoniaksalze nicht allein als die Hauptträger des Stickstoffs für die Pflanzen, sondern auch als das Mittel dar, den Uebergang der für das Pflanzenleben unbedingt nöthigen Salze in die Pflanzen zu erleichtern; kein Wunder also, dass sie sehr günstig wirken. Da nun, wenn man das Ammoniak als salzsaures oder schwefelsaures anwendet, dasselbe nicht so leicht verflüchtigt wird, als wenn es sich bei der Fäulniss entwickelt, so erklärt sich dadurch, dass sehr rasch faulende Düngerarten nicht lange nachwirken, dagegen eine weit ausdauernde Wirkung haben, wenn man sie mit Gyps u. s. w. vermengt. Auch in dieser Beziehung ist die Düngung mit Ammoniaksalzen sehr wichtig und besonders die Anwendung der mit Salzsäure versetzten Gaswässer zu empfehlen, so lange die künstlichen Ammoniaksalze noch zu theuer sind. Salpetersaures Natron würde dagegen bei Ermässigung der Eingangszölle für Localitäten, wo der Dünger theuer ist, sehr zu berücksichtigen sein.

Schattenmann hat einige verwandte Versuche angestellt. Er begoss Wiesen, Saaten von Weizen, Gerste und Hafer mit 1—2° B

starken Lösungen von schwefelsaurem, salzsäurem und phosphorsaurem Ammoniak, ferner mit gleich concentrirter, durch Schwefelsäure gesättigter Mistjauche, und fand stets die günstigsten Wirkungen auf die Vegetation — sobald die Pflanzen schon kräftig waren, während ganz junge Pflänzchen dadurch eingingen. Luzerne und Klee schien dagegen gar keine Vermehrung der Vegetation durch ammoniakalische Auflösungen zu erfahren.

Eine hoch und trocken gelegene Wiese mit sandigem, wenig Thon enthaltendem Boden wurde am 12. Mai per □ Metre mit 2 Litres schwefels. Ammoniak von 1° B begossen und gab 89 Kil. Heu per are, dicht daneben nur 51. Ein 6 □ Metres grosser Grasplatz, mit 24 Litres durch Schwefelsäure gesättigter Abtrittsjauche begossen, gab 6 Kil. Heu (100 Kil. per Are), ein gleicher, ungedüngter nur 2,5. Eine 40 Ares grosse hohe Wiese mit lehmigem Kalkboden wurde am 28. Juli per □ Metre mit 2 Litres durch Chlorcalcium gesättigter Mistjauche von 2° B. begossen und gab Ende August 1810 Kil. Heu.

Auf Weizen sind 2 Litres einer ammoniakalischen Lösung von 1° schon zu stark, da sie die Vegetation zu sehr vermehren und viel Stroh aber wenig Körner erzeugen. Auf einem Weizenfelde von thonigem Kalkboden wurden folgende Resultate erhalten:

1 Are, begossen per □ Metre mit:			gab Körner	Stroh.
2 Ltrs.	Salmiaklösung	von 1° B.	28,1 Kil.	79,4 Kil.
4 „	dito	„ „		
6 „	dito	„ „	im Mittel 21,7 „	78,3 „
2 „	dito	„ 2°		
2 „	dito	„ 2°		
2 „	phosphors. Amm.	„ 1°	27,4 „	77,6 „
4 „	dito	„ „		
6 „	dito	„ „	im Mittel 24,4 „	83,1 „
2 „	dito	„ 2°		
4 „	dito	„ „		
2 „	schwefels. Ammon.	„ 1°	29,0 „	76,0 „
4 „	dito	„ „		
6 „	dito	„ „	im Mittel 22,3 „	80,2 „
2 „	dito	„ 2°		
4 „	dito	„ „		
Nicht gedüngt			29,2 „	70,8 „

Eine geringere Quantität von Ammoniaksalzen würde jedenfalls günstigere Wirkungen gehabt haben.

Die Vegetation von Gerste und Hafer stieg nach dem Begiessen mit Ammoniksalzen so, dass man sie grün hauen musste.

Da 2 Kil. schwefels. oder salzs. Ammoniak mit 100 Litres Wasser eine Lösung von 1° geben und 1 Kil. dieser Salze circa 60 Centimes kostet, so würde das Begiessen eines Hectare Wiesen mit 2 Litres per □ M. 240 Fr. kosten. Das Auflösen kann leicht auf dem

Felde geschehen, wenn man dort Wasser hat. Weit billiger erhält man die Ammoniaksalze durch Sättigung von Urin, Jauche, ammoniakalischen Gaswässern u. s. w. mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Eisenvitriol. Man muss bei diesem Sättigen jedoch stets noch die alkalische Reaction etwas vorwalten lassen. Bedient man sich zum Begiessen eines 1,66 M. langen, 0,08 weiten Zinkblechrohrs mit 0,02 M. auseinanderstehenden 0,002 M. weiten Löchern, so werden, wenn ein Pferd die Tonne im Schritt fährt, ziemlich genau 2 Litres auf den □Metre ausgegossen. Jauche wird am besten vorher durch Stroh filtrirt.

Die Düngung mit Salzen hat den grossen Vortheil, dass der Dünger leicht transportirbar ist und die Düngung sehr genau regulirt und vertheilt werden kann.

In einem Anhange theilt der Verf. noch einige Erfahrungen über das Walzen der Saaten mit, aus denen hervorgeht, dass dadurch der Ertrag erhöht werde. Der Versuch wurde auf einem 230 Ares grossen Weizenfelde mit lockerem, wenig thonigem Sandboden angestellt. Man walzte im October kurz vor dem Aufgehen der Saaten mit der gewöhnlichen Chausseewalze. Die Ernte betrug per Hectare 2448 Kil. Weizen und 5305 Kil. Stroh. Der Boden blieb fest und sehr frei von Unkraut. Nach der Ernte wurde er aufgelockert, Rübsamen hineingesäet und nur einige Theile des Feldes gewalzt, andere nicht, beide Theile ausserdem zum Theil mit Ammoniaksalzen begossen, andre nicht. Das nächste Jahr wird den Erfolg dieses Versuchs lehren. (*Comptes rendus XVII. p.* 1118—1134).

Ueber das Verhalten der destillirten Wässer zu Jod, von Gruner.

Wässer, welche ätherische Oele enthalten, absorbiren, wenn sie mit Oel gemischt werden, einen dem äther. Oele entsprechenden Antheil von Jod, so dass auf diesen das Stärkmehl nicht mehr wirkt. Man kann demnach die Güte eines destill. Wassers bestimmen, wenn man ermittelt, wie viel Jod sie dergestalt binden können. Diess geschieht am besten durch Anwendung einer mit Wasser verdünnten Jodtinctur von bestimmtem Gehalte. Es fand sich bei den vom Verf. angestellten Versuchen, dass ½ Unze folgender nach der preuss. Pharmakopöe dargestellten, ganz normal beschaffnen, von suspendirten Oel- und Schleimtheilchen befreiten Wässer folgende Jodmenge absorbirt:

Fenchelwasser	0,08	Gr. Jod.
Petersilienwasser	0,035	„ „
Dito nach Abscheidung des Kamphers	0,015	„ „
Zimmtwasser	0,01	„ „
Weiniges Zimmtwasser	0,02	„ „
Pfeffermünzwasser	0,08	„ „
Weiniges Pfeffermünzwasser	0,16	„ „

Digitized by Google

Krausemünzwasser	0,06	Gr.	Jod.
Melissenwasser	0,02	„	„
Kamillenwasser	0,08	„	„
Salbeiwasser	0,02	„	„
Fliederblüthenwasser	0,01	„	„
Rosenwasser aus frischen R.	0,008	„	„
— — aus eingesalznen R.	0,01	„	„
Orangenblüthenwasser	0,03	„	„
Himbeerwasser	0,02	„	„
Lindenblüthenwasser	0,003	„	„
Baldrianwasser	0,01	„	„
Rautenwasser aus trocknem Kraut	0,01	„	„
Citronenwasser aus frischen Schalen	0,05	„	„
Pomeranzenschalenwasser	0,01	„	„
Opiumwasser	0,01	„	„
Aqua aromatica	0,06	„	„
Aqua vulneraria vinosa	0,09	„	„
Aqua Asae foetidae	0,11	„	„
Aqua Asae foetidae composita	0,05	„	„
Aqua antihysterica Prag.	0,10	„	„
Concentrirtes Bittermandelwasser	0,08	„	„
Kirschlorbeerwasser	0,13	„	„
Aqua Cerasorum nigr.	0,10	„	„
Senfwasser	0,60	„	„
Aqua Pruni Padi e foliis	0,10	„	„

Das Senfwasser scheidet dabei anfangs Schwefel, später rothgelben Jodschwefel ab, und verliert selbst bei Jodüberschuss seinen Senfölgeruch nicht.

Die spirituösen Destillate lassen sich ähnlich prüfen, man muss sie aber vor der Prüfung durch Wasserzusatz trüben. Dann absorbirt:

½ Unze	*Spirit. Rorism.*	0,84	Gr.	Jod.
„ „ „ „	*Serpilli*	0,10	„	„
„ „ „ „	*Mastich. comp.*	0,32	„	„
„ „ „ „	*Melissae spl.*	0,32	„	„
„ „ „ „	*Formicar.*	0,06	„	„
„ „ „ „	*Cochlear.*	0,26	„	„
„ „ „ „	*Lavendul.*	0,28	„	„
„ „ „ „	*Rosar.*	1,60	„	„

Auf die kampherhaltigen Spiritus ist die Methode nicht anwendbar. Uebrigens soll die Methode nur die Güte der Destillate, nicht die absolute Menge des äther. Oels prüfen, da die verschiedenen äther. Oele sehr verschieden auf das Jod wirken. Man kann z. B. die oben angegebenen Wässer in derselben Stärke nachahmen:

Fenchelwasser	durch 24 Unz.	Wasser	u.	2,6	Gr.	äth. Oel.
Pfeffermünzw.	„ „	„	„	5,3	„	„
Krausemünzw.	„ „	„	„	3,6	„	„

Citronenwasser	durch	24	Unz.	Wasser	u.	2,6	Gr. äth. Oel.
Rosenwasser	„	„	„	„		0,53	„ „
Zimmtwasser	„	„	„	„		20,00	„ „

½ Unze des nach der *Pharm. Bor.* dargestellten Chlorwassers zerstört 0,6 Gr. Jod. — In ½ Unze Kalkwasser verschwindet 1,2 Gr. Jod. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 304—310.)

Bemerkungen über die Gährung der Zuckerarten und die Veränderung des Rohrzuckers durch Säuren, von Soubeiran und Biot.

Bekanntlich hat Mitscherlich die Ansicht ausgesprochen, dass Traubenzucker und flüssiger Fruchtzucker ohne Zwischenstufe unmittelbar in Gährung übergehen. Zu derselben Ansicht gelangte Soubeiran durch seine Versuche, aus denen auch hervorgeht, dass Rohrzucker, ehe er gährt, nicht erst in seiner Totalität in unkrystallisirbaren Zucker übergeht, wie Biot meint, sondern dass dieser Uebergang ganz allmälig mit dem Fortschreiten der Gährung eintritt.

Eine durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Rohrzucker bereitete Lösung von unkrystallisirbarem Zucker (*Chulariose*) gab bei einer Dicke von 200 Millim. 13°,5 Ablenkung nach links. Man mengte sie mit Hefe und erwärmte auf 30°. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe der Flüssigkeit genommen, die Hefe mit Alkohol ausgefällt und die Flüssigkeit mit dem Polarisationsinstrumente (bei doppelter Dicke der Schicht) geprüft. Nach Beginn der Gährung zeigte sich noch eine Drehung von 8° nach links, nach 1 Stunde 6°,5 nach links. Auch in einem zweiten Versuche blieb bis zur völligen Zerstörung des Zuckers eine schwache Drehung nach links.

Auf gleiche Art prüfte man eine bei 200 Millim. Dicke 16°,5 nach rechts ablenkende Lösung von körnigem Stärkezucker (*glucose*). Nach Beginn der Gährung bestand noch eine Drehung von 15° nach rechts, nach 5 Stunden immer noch 3° nach rechts.

Eine Lösung von 1 Th. Rohrzucker in 4 Th. Wasser lenkte um 38°5 nach rechts ab. 50 Minuten nach Beginn der Gährung war die Ablenkung noch 12°,5 nach rechts, aber nach einer Stunde 6° nach links. In einem andern Versuche war die ursprüngliche Ablenkung + 44°, nach Beginn der Gährung + 18°,5, nach einer Stunde + 2°,5, nach 2 Stunden — 5°,5. Jede Probe wurde nun im letztern Falle mit ¼ ihres Volumens Salzsäure vermischt, und nun an der unveränderten Zuckerlösuag — 8°,5, an der ersten Probe — 7°,0, an der zweiten — 5°,2 gefunden. Wäre die durch Salzsäure umgekehrte Ablenkung im ersten Falle nur von dem veränderten Rohrzucker abhängig, so würde sie nur — 5°,8 betragen haben, in der zweiten Probe würde der Rohrzucker allein nur — 0°,78 erzeugt haben. Also ist in beiden Proben eine wachsende Menge unkrystallisirbaren Zuckers vorhanden. Aber auch die letzte Probe enthält noch etwas

Digitized by Google

umgesetzten **Rohrzucker**, da die Ablenkung nach links nach Zusatz der Salzsäure stärker ist, als vor demselben.

Biot bemerkt hierzu Folgendes: In seinen frühern Versuchen, besonders in Beziehung auf Analyse der Pflanzensäfte angestellt, habe er meist zu verdünnte Zuckerlösungen und zu viel Hefe angewendet, um die **allmälige** Veränderung des Rohrzuckers beobachten zu können. Diese Veränderung geschieht jedoch durch Hefe eben so allmälig wie durch Säuren. Er habe bekanntlich mit Persoz zuerst an der Schwefelsäure das Vermögen erkannt, das Rotationsvermögen des Rohrzuckers — aber keiner andern süssen Substanz — umzukehren, und gezeigt, welche Anwendung davon für die optische Analyse der Gemenge verschiedener Zuckerarten gemacht werden könne. Dieses Vermögen theilen auch die andern Säuren. In jedem Falle geschieht die Aenderung allmälig und die Schnelligkeit richtet sich nach der Natur der Säure, der Quantität und der Temperatur. Vergleicht man die Anzahl der Grade für die Ablenkung nach rechts vor und für die Ablenkung nach links **nach** der Umkehrung durch die Säure, so verhält sich für gleiche Volumina und Dicken die umgekehrte Zahl zu der ursprünglichen für Schwefelsäure wie 0,417 : 1, für Salzsäure wie 0,380 : 1, für Salpetersäure wie 0,394 : 1. Am sichersten ist die Zahl für Salzsäure bestimmt. Wenn man die Versuche so anstellte, dass man die Wirkung gleicher Aequivalente der verschiedenen Säuren auf gleiche Gewichte Zucker, unter gleichzeitiger Reduction der Resultate auf gleiches spec. Gew. der geprüften Flüssigkeiten bestimmte, so würden sich die Zahlen etwas ändern und den reinen Ausdruck der chemischen Wirkung der Säure auf den Zucker geben. Jene Zahlen beziehen sich auf das Maximum der Umkehrung, welches bei jeder Säure endlich erreicht wird und dann auch dasselbe bleibt, wenn man die Säure sättigt. Zuweilen dauert es sehr lange, ehe das Maximum erreicht wird.

Der Verf. mengte am 22. Mai 1836 60 c. c. Zuckersyrup und 40 c. c. einer Lösung von Paraweinsäure in 8 Th. Wasser. Das Gemisch lenkte anfänglich + 58° ab; am 8. Juni 1836 noch + 11°; am 16. Mai 1837 — 23°. An demselben Tage mengte man 30 c. c. Zuckersyrup und 70 c. c. Paraweinsäurelösung; das Ablenken war + 29°, am 8. Juni 0°, am 16. Mai 1837 — 10°,5. Der erste Versuch giebt das Umkehrungsverhältniss 0,397, der zweite 0,362, doch war die zweite Flüssigkeit schimmlich geworden.

Man mengte am 25. März 1840 74,5 c. c. Zuckersyrup und 25,5 c. c. starker Essigsäure. Die Ablenkung war bei 150 Millim. Dicke + 24°; am 18 Mai 1840 0°, am 9. März 1841 — 8°,5. Essigsäure wirkt also auf Zucker wie andere Säuren.

Auch Kochsalz scheint mit der Zeit das Rotationsvermögen des Rohrzuckers umzukehren. (*Comptes rendus XVII. p.* 752—761.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Extractionsapparat von Reinsch. Für die Behandlung von Pflanzentheilen mit verschiedenen Lösungsmitteln empfiehlt der Verf. folgenden einfachen Apparat: Von einem langen Eau-de-Cologne-Glase wird der Boden abgesprengt und dann dasselbe mit dem Halse nach unten an einem Gestelle aufgehängt. Man bringt in den Hals etwas Baumwolle, darauf eine kleine Glasplatte und darüber die zerkleinerte Pflanzensubstanz. Man verschliesst dann die weite Oeffnung des Glases mit einem durchbohrten Korke, und lässt durch diesen ein zweimal gebognes Glasrohr eintreten, durch welches die Verbindung mit dem den Weingeist oder Aether enthaltenden Fläschchen hergestellt wird. Den Hals der Flasche verbindet man durch ein anderes Rohr mit einer kleinen Flasche, die ebenfalls etwas Weingeist oder Aether enthält. Man erwärmt nun letztere, so dass der ganze Apparat von Dämpfen durchdrungen und die Luft verdrängt wird. Lässt man dann erkalten, so steigt die Flüssigkeit des obern Fläschchens durch den Luftdruck über und filtrirt ganz klar in das Saugglas. Diess wiederholt man mehrmals. Man kann mit diesem Apparate sehr leicht bei jeder beliebigen Temperatur extrahiren. Auch mit Wasser, doch darf dann die Substanz nur zerschnitten, nicht gepulvert sein. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 390—392.)

Analyse der *rad. Bryoniae*, von Schwertfeger. Die im Frühjahr gegrabne Bryoniawurzel enthält in 1000 Theilen: 843 Wasser, 21,3 Holzfaser, 31,2 Eiweiss, 41,2 Stärkemehl, 19,0 amorph. Bitterstoff, 2,6 krystall. Bitterstoff, 8,75 Harz, 12,0 Gummi, 7,5 Zucker, 0,61 äpfels. Kali, 0,32 äpfels. Kalk, 0,21 phosphors. Kalk, 0,12 phosphors. Magnesia, 0,22 kiesels. Thonerde, 0,12 Kieselerde. Die im Sommer gegrabne Wurzel verhält sich eben so, enthält aber beträchtlich weniger Stärkemehl und weniger krystallin. Bitterstoff. — Die Harze bieten nichts besonderes dar, das Eine ist durch Bleiessig fällbar, das Andere nicht, beide in Aether und Weingeist löslich, beide lichtbraun, dem Jalappenharz ähnlich schmeckend. Der amorphe Bitterstoff bildet ein rothbraunes, sehr bittres, in Wasser und Weingeist lösliches, in Aether unlösliches Extract, dessen wässrige Lösung durch Sublimat, Zinnsalz und Gallustinctur nicht gefällt wird. Der krystall. Bitterstoff bildet perlmutterglänzende, graulichweisse, büschelförmig vereinigte Nadeln von bitterm und scharfem Geschmack, ohne Geruch, welche beim Verbrennen Ammoniak entwickeln, in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren löslich, in Aether unlöslich sind und durch Ammoniak aus den sauren Lösungen gefällt werden. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 287—299.)

Unechtes Opium. Winckler hat ein aus Hamburg bezognes sogenanntes ostindisches Opium untersucht, welches nachgemacht war. Es war bröcklich, von Aussen dem bengalischen Catechu etwas ähnlich und liess auf dem Bruch verschiedene Schichten erkennen. Genauer betrachtet glich es einem sehr trocknen Constantinopolitanischen Opium sehr, roch aber dem Belladonnaextracte sehr ähnlich; der Bruch war fast schwarzbraun, gleichförmig, ohne alle Thränen, mit sehr vielen blendendweissen, glasglänzenden Punkten besäet, die sich als kleine Krystalle von reinem Narcotin auswiesen. 160 Gran davon enthielten 3½ Gr. Narcotin, keine Spur von Morphium, Codein, Nar-

Digitized by Google

cein u. s. w.; die ganze Masse verhielt sich wie Opiumharz. Der wässrige Auszug verhielt sich zwar im Allgemeinen dem des Smynaer Opiums ähnlich, aber der Geruch und Geschmack glichen schimmlichem Cacao, Aetzammoniak verdunkelte die Farbe wohl, gab aber keinen Niederschlag, Eisenchlorid färbte die Flüssigkeit dunkelbraun, ohne sie zu trüben. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI.* p. 311—316.)

Einwirkung der Alkalien auf Bienenwachs. Bekanntlich hat Lewy behauptet, dass Wachs oder Cerin durch Behandlung mit Kalikalk in der Hitze in Stearinsäure übergehe. Warrington und Francis haben Wachs 6 Stunden lang mit Aetzkali gekockt. Dabei schwoll das Wachs sehr auf und eine seifenartige, aber im Wasser sehr wenig lösliche Masse stieg in die Höhe, ganz wie Berzelius angiebt. Wurde Wachs geschmolzen und geschmolznes Kalihydrat hineingetropft, so entwickelte sich etwas Gas und das Ganze verwandelte sich schnell in eine gelbliche, gallertartige Seife, welche in vielem Wasser löslich war und sich aus dieser Lösung durch Salz abscheiden liess. Sie wurde ausgewaschen, wieder aufgelöst, mit Salzsäure versetzt. Dadurch schied sich ein farbloses Oel ab, welches beim Erkalten wachsartig erstarrte. Dasselbe wurde mit kochendem Wasser ausgewaschen und in heissem Alkohol aufgelöst; aus der nicht im Geringsten sauer reagirenden, beim Kochen mit kohlens. Natron keine Spur von Gas entwickelnden Lösung krystallisirte die Substanz beim Erkalten. Sie schmolz bei 74° C und erstarrte beim Erkalten ohne Spur von Krystallisation. Eine Analyse gab 80,31 C, 13,70 H, 5,99 O. Die Substanz ist also nicht Stearinsäure, ist aber dem Cerain von Ettling äusserst ähnlich, wenn nicht identisch damit. Die Verf. nennen sie einstweilen Pseudocerain. (*Lond. Edinb. and Dubl. philos. Mag.* 1844. *Jan.* p. 17—21.)

Fossile *Pinus*-Zapfen. In der Versammlung des naturwissenschaftlichen Vereins für Thüringen am 8. Juni 1843 legte Dr. Herbst zu Weimar die in dem Braunkohlenlager von Kranichfeld bei Erfurt in ziemlich grosser Anzahl und sehr gut erhalten vorkommenden *Pinus*-Zapfen vor. Nach sorgfältiger Vergleichung ihrer Charaktere und der dabei vorkommenden Nadeln fand sich, dass die betreffende *Pinus*-Art zwar der *Pinus palustris Willd.* und *Pinus Taeda Lin.* sehr ähnlich ist, aber nicht damit identisch. Auch Bronn u. Bischoff haben sie mit keiner lebenden *Pinus*-Art zu identificiren vermocht. Wir erwähnen die Sache vorzüglich deshalb, weil nur sehr selten so gut erhaltene fossile Zapfen vorkommen, nirgends aber in verhältnissmässig so grosser Anzahl, so dass es den Sammlern durch Vermittlung des Herrn Ed. Gressler in Erfurt, welcher sich dazu in den Stand gesetzt hat, möglich sein wird, dieses interessante Vorkommen sich zu verschaffen.

Höllensteinformen. Statt der metallenen Formen empfahl Weigand zum Ausgiessen des Höllensteins Formen aus Tafelschiefer; Lenz macht aus weissem Bolus (oder Thon) eine weiche Masse, sticht in diese mit einem Holze runde Kanäle und benutzt diese, nachdem der Thon halb trocken geworden ist, als Gussformen; Ricker empfiehlt zu gleichem Zwecke Federkiele. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI.* p. 328. *VII.* p. 173.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Pharmaceutisches Institut in Bonn.

Um Ostern und Michael kann die Aufnahme neuer Mitglieder Statt finden. Junge Leute, die sich eine gründliche pharmaceutische Bildung erwerben wollen, belieben sich in portofreien Briefen zu wenden an den

Bonn, im Januar 1844.

Vorstand,
Dr. *Clamor Marquart.*

Binnen 14 Tagen erscheint im Verlage von **Ferdinand Hirt** in **Breslau** und kann in Folge baldgeneigten Auftrags durch **jede** Buchhandlung bezogen werden:

Die Lebensfrage
der Apotheker
des preussischen Staats.

Von

Beinert,

Apotheker zu Charlottenbrunn in Schlesien, mehrerer gelehrten Gesellschaften Mitglied, Ritter des rothen Adlerordens u. s. w.

gr. 8. Eleg. geh. Preis circa 10 Ngr. (8 gGr.).

Eine klare und gehaltvolle Schrift, welche auf die Entscheidung der Apothekerfrage, die eben jetzt alle Betheiligten in ängstlicher Spannung erhält, nicht ohne wesentlichen Einfluss bleiben dürfte.

In unserm Verlage erscheint binnen wenigen Tagen:

Versuch einer physiologischen Chemie

von G. J. Mulder,

Professor der Chemie an der Universität Utrecht.

Diese deutsche Ausgabe eines für die Wissenschaft höchst wichtigen Werkes erscheint unter unmittelbarer Mitwirkung des berühmten Herrn Verfassers, der für dieselbe besondere Zusätze bearbeitet. Das Werk wird in Lieferungen ausgegeben werden, und zwar für die Folge gleichzeitig mit der holländischen Ausgabe.

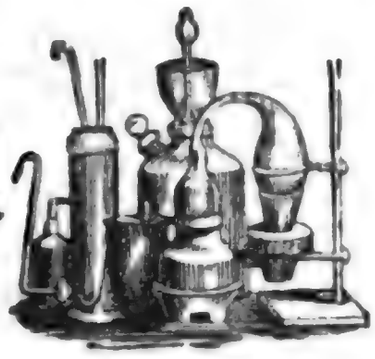
Braunschweig, 20. Februar 1844.

Friedrich Vieweg u. Sohn.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches



Central Blatt.

27. März 1844. № 13.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber Zirkonerde und einige ihrer Salze, von R. Hermann. — Ueber die Constitution der maleïnsauren Salze, von Dr. Buechner j. (Schluss.) — Spätere Versuche über *Rad. Sumbul*, von Reinsch. — Ueber die Einwirkung mehrerer Salze und mineralischen Gifte auf Pflanzen und niedere Thiere, von Bouchardat.

KL. MITTH. Darstellung von Phosphorsäure mittels salpeters. Kupfers. — Destillation des Bittermandelwassers aus dem Reindorff'schen Apparate. — Feinst zertheilter Brechweinstein. — Weingeistige Leuchtgaslösung. — Verflüchte Pulver. — Verhalten des Phosphors zu fetten Oelen. — Darstellung der Quecksilbersalbe. — Gewinnung ätherischer Oele. — Arsenikirung des Kupfers. — Schwefelarsen im käuflichen Schellack.

Ueber Zirkonerde und einige ihrer Salze, von R. Hermann.

Zirkonerde. Der Verf. zieht allen andern Methoden zur Darstellung der Zirkonerde die Schmelzung mit Natronhydrat nach Wöhler vor. Das durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung gefällte Zirkonerdehydrat löst er wieder in Salzsäure auf, lässt das basische Salz auskrystallisiren, wäscht es mit Weingeist, krystallisirt es nochmals aus Wasser um und fällt dann aus der Lösung dieser ganz weissen Krystalle die Zirkonerde wieder durch Ammoniak. Sind die angewendeten Zirkone oder Hyacinthe weniger rein, so ist es besser, die salzsaure Zirkonerdelösung nicht krystallisiren zu lassen, sondern man versetzt die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit gleich mit kryst. schwefels. Kali im Ueberschusse, erhitzt zum Kochen, giesst noch heiss vom ungelösten schwefels. Kali ab, lässt erkalten, wobei sich 6fach basische schwefelsaure Zirkonerde abscheidet. Man filtrirt und erhält aus der Mutterlauge durch Abstumpfung mit kohlensaurem Kali und nochmalige Behandlung mit schwefels. Kali eine neue Menge basisches Salz. Das basische Salz wird dann mit seinem doppelten Gewicht Natronhydrat geschmolzen, die Masse mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt, gut ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und mehrmals umkrystallisirt.

Die Zirkonerde zieht Modersubstanzen aus dem Wasser u. s. w. leicht an sich, erscheint daher oft gelblich, brennt sich aber in diesem Falle weiss. Fällt man Zirkonerde durch fixe Alkalien, so geht ein Theil derselben in Verbindung mit der Zirkonerde und kann durch Waschen nicht entfernt werden. Ein solches, durch grössere Weisse und durch das Fehlen der Feuererscheinung beim Glühen sich von reiner Zirkonerde unterscheidendes Zirkonerde-Kali enthielt 3,11 p. c. Kali. Auch andere Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, Silberoxyd u. s. w., gehen, wenn sie in der Lösung vorhanden sind, zum Theil in den Niederschlag über und können ihm nicht durch Ammoniaküberschuss entzogen werden.

Das bei 14° R. über Schwefelsäure getrocknete Zirkonerdehydrat enthält nach d. Verf. 22,89 Wasser; die Formel $Zr_2 O_3 + 3 HO$ verlangt 22,83. Das von Berzelius untersuchte Hydrat enthielt nur halb so viel Wasser, war also jedenfalls stärker getrocknet. Die wasserfreie Zirkonerde muss, nach der Analyse des Chlorzirkoniums, 26,52 p. c. O enthalten. Nach der Analogie ist die Zirkonerde, da Chlorzirkonium flüchtig und Fluorzirkonium in Wasser leicht löslich ist, als $Zr_2 O_3$ zu betrachten, und wir erhalten demnach:

Zr	73,48	2	=	840,4	73,69
O	26,52	3	=	300,0	26,31
	100,00			1140,4	100,00

Das Atomgewicht 1140,4 ist das aus Versuchen von Berzelius abgeleitete. Der Verf. fand, dass Chlorzirkonium $Zr_2 Cl_3$ 61,5 p. c. Chlor enthielt (Atomgew. für Zirkonium 831,30), während basisch salzsaure Zirkonerde ($2 Zr_2 O_3 + 3 Cl H$) nach 2 Analysen 37,544 und 37,220 p. c. Salzsäure enthielt, woraus 1135,65 und 1151,4 für das Atomgew. der Zirkonerde folgt. Die Bestimmungen von Berzelius mittels Schwefelsäure schwanken zwischen 1138,73 und 1142,04. Die Zahl 1140 giebt hiernach recht gut das Mittel aller Versuche.

Kohlensaure Zirkonerde. Wenn man zu einer Auflösung eines neutralen Zirkonsalzes eine Auflösung eines einfach-kohlensauren Alkali's setzt, so bringen die ersten Portionen keine Veränderung in der Flüssigkeit hervor, bei mehr Zusatz fängt Kohlensäure an sich unter Brausen zu entwickeln. Das Alkali des kohlensauren Salzes bemächtigt sich eines Theiles der Säure des Zirkonsalzes und erzeugt ein lösliches basisches Zirkonsalz und freie Kohlensäure. Bei mehr Zusatz von kohlensaurem Alkali fängt die Flüssigkeit an trübe zu werden, unter Ausscheidung von sechsfach-basischer kohlensaurer Zirkonerde. Dieser Niederschlag vermehrt sich so lange, bis alle Zirkonerde ausgeschieden ist. Fährt man auch jetzt noch mit dem Zusatze von kohlensaurem Alkali fort, so löst sich der Niederschlag allmälig wieder auf, und nach Zusatz von ungefähr der doppelten Menge Alkali, als zur Fällung der kohlensauren Zirkonerde nöthig war, ist die Flüssigkeit wieder vollkommen klar. Hierbei erzeugt sich also

Digitized by Google

ein lösliches Doppelsalz von sechsfach-basischer kohlensaurer Zirkonerde mit wahrscheinlich doppelt-kohlensaurem Alkali, vielleicht nach der Formel $(2Zr_2O_3, CO_2) + RO, 2CO_2$. Diese Erscheinungen bleiben gleich, man mag einfach-, anderthalbfach- oder doppelt-kohlensaure Alkalien anwenden, indem sich in allen Fällen aus der frei werdenden Kohlensäure die zur Bildung der Doppelsalze nöthige Menge von Bicarbonaten in der Flüssigkeit erzeugen kann. Eben so ist es zur vollständigen Lösung der kohlensauren Zirkonerde gleichgültig, ob man Kali-, Natron- oder Ammoniak-Carbonate anwandte. Ist jedoch das Zirkonsalz nicht ganz rein, enthielt die Zirkonerde, wenn auch nur einige Procente, Thonerde, Titansäure u. s. w., so löst sich der Niederschlag in dem überschüssigen kohlensauren Alkali nur in sehr unbedeutendem Grade auf. Dieser Umstand verhindert in den meisten Fällen, das sonst so ausgezeichnete Verhalten der kohlensauren Zirkonerde gegen kohlensaure Alkalien zu analytischen Zwecken benutzen zu können. Zirkonhydrat löst sich, auch im frisch gefällten Zustande, nicht in kohlensauren Alkalien.

Die sechsfach-basische kohlensaure Zirkonerde stellt im frisch gefällten Zustande einen weissen flockigen Niederschlag dar, der beim Trocknen weisse zusammenhängende Stücke bildet. Wenn man die noch feuchte kohlensaure Zirkonerde mit kochendem Wasser übergiesst, so entweicht die Kohlensäure unter Brausen, eben so verliert sie einen Theil ihrer Kohlensäure beim Trocknen in der Wärme und ganz vollständig in schwacher Glühhitze. Um also trockne sechsfach-basische kohlensaure Zirkonerde zu erhalten, ist es nöthig, dieselbe mit kaltem Wasser auszuwaschen und zuerst an der Luft, zuletzt über Schwefelsäure bei 14° R. austrocknen zu lassen.

So dargestellte kohlensaure Zirkonerde bestand aus:

Zirkonerde	70,84	2	70,60
Kohlensäure	8,13	1	8,51
Wasser	21,03	6	20,89
	100,00		100,000

Phosphorsaure Zirkonerde. Wenn man eine Auflösung eines Zirkonsalzes mit freier Phosphorsäure versetzt, so scheidet sich halbphosphorsaure Zirkonerde als ein schleimiger, durchscheinender, der Thonerde ähnlicher Niederschlag ab, der zu einer durchscheinenden, dem Zirkonhydrat ähnlichen Masse austrocknet. Die phosphorsaure Zirkonerde ist in der freien Säure nicht ganz unlöslich, denn man erhält aus der sauren Flüssigkeit, aus welcher die phosphorsaure Zirkonerde durch freie Phosphorsäure abgeschieden wurde, durch Ammoniak einen nicht unbeträchtlichen Niederschlag von phosphorsaurer Zirkonerde. Neutrale phosphorsaure Alkalien erzeugen mit Zirkonsalz dieselbe Verbindung wie freie Phosphorsäure.

Die aus halbsalzsaurer Zirkonerde durch einfach-phosphorsaures Ammoniak gefällte phosphorsaure Zirkonerde bestand aus:

Digitized

Zirkonerde	45,78	2	46,00
Phosphorsäure	54,22	3	54,00
	100,00		100,000

Schwefelsaure Zirkonerde. Den durch Berzelius bekannt gewordnen 3 schwefelsauren Salzen fügt der Verf. noch eine sechsfach basische schwefelsaure Zirkonerde hinzu. Dieses Salz bildet sich durch Vermischen einer concentrirten Lösung eines Zirkonsalzes mit einer kochend bereiteten concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali. Beim Erkalten der Mischung scheidet es sich als ein flockiger weisser Niederschlag ab, der zu weissen zusammenhängenden Stücken austrocknet. Es ist unlöslich in einer Lösung von schwefelsaurem Kali; dagegen wird es in nicht ganz unbeträchtlicher Menge gelöst, wenn man es auf dem Filter mit reinem Wasser auswäscht. In diesem Falle erzeugt sich ein lösliches Zirkonsalz mit mehr Säure, und auf dem Filter bleibt eine noch basischere Verbindung. Das Salz bestand aus:

Zirkonerde	81,55	6	81,99
Schwefelsäure	18,45	3	18,01
	100,00		100,00

Die Entstehung dieser Verbindung beruht auf der Neigung des schwefelsauren Kalis, saures, und auf der der Zirkonerde, basisches Salz zu bilden. Die sechsfach-basische schwefelsaure Zirkonerde enthält, wenn sie vermittelst schwefelsauren Kalis dargestellt worden war, eine geringe Menge schwefelsaures Kali, dasselbe gehört aber nicht wesentlich zur Mischung dieses Salzes.

Schwefligsaure Zirkonerde. Lösungen von Zirkonsalzen verhalten sich zu schwefligsaurem Ammoniak ganz so wie gegen kohlensaures Ammoniak Wenn man Lösungen beider Salze zusammenmischt, so ensteht anfänglich ein Niederschlag von basisch-schwefligsaurer Zirkonerde. Bei mehr Zusatz von schwefligsaurem Ammoniak löst sich dieser Niederschlag wieder auf. Beim Kochen dieser Lösung entweicht schweflige Säure und Zirkonhydrat wird abgeschieden. Bemerkenswerth ist es noch, dass die Auflösung von schwefligsaurer Zirkonerde in schwefligsaurem Ammoniak nicht durch Aetz-Alkalien zersetzt wird; die Flüssigkeit bleibt nach Zusatz derselben so klar wie zuvor. Enthielt die Zirkonerde Eisenoxyd, so wird auch dieses durch das schwefligsaure Ammoniak anfänglich gemeinschaftlich mit der Zirkonerde gefällt und bei mehr Zusatz mit der Zirkonerde wieder gelöst. Beim Kochen dieser Lösung fällt eisenoxydhaltiges Zirkonhydrat nieder. In schwefligsaurem Ammoniak gelöst, wird das Eisenoxyd von der Zirkonerde durch Aetz-Alkalien nicht getrennt, beide bleiben gemeinschaftlich in der Lösung. Das schwefligsaure Ammoniak verhindert also, ähnlich vielen organischen Stoffen, die Fällung der Zirkonerde und des Eisenoxyds durch Aetz-Alkalien. Dagegen wird aus dieser Lösung das Eisen durch hydrothionsaure Salze als Schwefeleisen niedergeschlagen.

Chlorzirkonium. Durch Glühen eines Gemenges von Zirkonerde oder Zirkonpulver mit Kohle in einem Strome von trocknem Chlorgase. Zur Darstellung des Chlorzirkoniums bedient man sich gewöhnlich eines Porcellanrohrs, welches zur Hälfte mit obigem Gemenge angefüllt, mit einem Chlorentwicklungsapparat in Verbindung gebracht und durch glühende Kohlen zu mässiger Glühhitze gebracht wird. Das Chlorzirkonium sublimirt sich an dem kühleren Ende des Rohrs und muss von Zeit zu Zeit abgestossen werden.

Weisse, an der Luft rauchende Salzmasse. Auf der Zunge bringt das Chlorzirkonium ein Gefühl hervor wie glühendes Metall. In Wasser geworfen, zischt es wie glühendes Eisen und löst sich leicht und vollständig auf. Bei der Verdampfung dieser Lösung entweicht die Hälfte der Salzsäure; zuletzt krystallisirt halbsalzsaure Zirkonerde.

Das Chlorzirkonium bestand aus:

Zirkonium	38,50	2	=	840,40	38,75
Chlor	61,50	3	=	1327,95	61,25
	100,00		=	2168,35	100,00

Doppelt-basische oder halbsalzsaure Zirkonerde. 1) Durch Lösen von Chlorzirkonium in Wasser und Verdampfen der frei werdenden Salzsäure. 2) Durch Lösen von Zirkonhydrat in überschüssiger Salzsäure und Abdampfen. In beiden Fällen krystallisirt dieselbe Verbindung. Man hat dieselbe bisher fälschlich für neutrale oder einfach-salzsaure Zirkonerde gehalten, die gar nicht existirt, indem beim Lösen von Chlorzirkonium in Wasser und Abdampfen die Hälfte der Salzsäure weggeht. Die halbsalzsaure Zirkonerde krystallisirt leicht in weissen, seidenglänzenden, gewöhnlich sternförmig gruppirten Prismen. Diese sind leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die Lösungen haben einen herben, lange anhaltenden zusammenziehenden Geschmack.

Das hypothetisch trockne Salz bestand aus:

	Aus Zirkonerde aus Zirkonen vom Ilmengebirge.	Aus Zirkonerde aus Hyacinthen von Ceylon.		
Zirkonerde	62,456	62,78	2	62,55
Salzsäure	37,544	37,22	3	37,45
	100,000	100,00		100,00

Das krystallisirte Salz enthielt 42,02 Wasser (24 At. = 42,52).

Dreifach-basisches Chlorzirkonium-Zirkonoxyd. Diese Verbindung erhält man, wenn man die krystallisirte halbsalzsaure Zirkonerde gelinde erhitzt. Hierbei verdunsten Wasser und Salzsäure, die Krystalle werden trübe, weiss und unlöslich in Wasser, ohne ihre Form zu verlieren.

Die Verbindung enthielt 30,0 p. c. Chlor.

Salpetersaure Zirkonerde. Die durch Lösung von Zirkonerdehydrat in überschüssiger Salpetersäure und Abdampfen an der Luft erhaltne Salzmasse scheint das neutrale Salz $Zr_2 O_3$, $3NO_5$ zu sein. Trocknet man dasselbe bei 100°, so bleibt eine in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salzmasse, welche nur noch 52,45 Zirkonerde enthält, also $= 2Zr_2 O_3 + NO_5$ ist. Löst man dieses zweite Salz wiederholt auf und dampft ab, so geht noch mehr Salpetersäure weg, und man bekommt eine gummiartige Salzmasse mit 64,59 p. c. Zirkonerde, was ungefähr der Formel $3Zr_2 O_3 + 3NO_5$ entspricht. (*Journ. f. prakt. Chemie XXXI. p.* 75—89).

Ueber die Constitution der maleïnsauren Salze, von Dr. Büchner jun.

(Schluss.)

Neutrales maleïnsaures Strontiumoxyd. Die Darstellung dieser Verbindung geschieht wie die des Kalk- und Barytsalzes. Die sich bildenden Krystalle sind weisse, feine, seidenartig glänzende Nadeln. Erst, wenn die Salzlösung so weit concentrirt worden, dass sie trüb zu werden beginnt, erfolgt die Abscheidung derselben. Das Salz enthält auf 1 Atom Strontiumoxyd 1 Atom Hydratwasser und 4 Atome (24,72 p. c.) Krystallwasser, welche letztere bei 100° C. austreten. — Das bei 100° getrocknete Salz gab 46,745—46,461 p. c. SrO.

Saures maleïnsaures Strontiumoxyd. Sättigt man eine gemessene Portion einer Lösung von Maleïnsäure durch Kochen mit kohlensaurem Strontian und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit eine gleiche Portion Maleïnsäure hinzu, so bilden sich nach dem Eindampfen und Erkalten wasserhelle, durchsichtige Krystalle, die übereinander geschichtet sind und unter dem Mikroskope betrachtet, sich als kleine rectanguläre Prismen zu erkennen geben. Die Krystallisation dieses Salzes erfolgt mit der grössten Leichtigkeit. Es unterscheidet sich von der neutralen Verbindung wesentlich in seinem Aeussern durch die Form der Krystalle, von den übrigen sauren Erdsalzen aber durch die Leichtigkeit, mit der es krystallisirt. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer; die Krystalle sind unlöslich in Alkohol; sie enthalten ein Atom basischen Wassers und 8 Atome Krystallwasser (31,4 p. c.), welche letztere bei 100° C. austreten. — Das bei 100° getrocknete Salz gab 32,157—32,398 p. c. SrO.

Ein Doppelsalz von maleïns. Strontian mit Natron existirt eben so wenig, wie beim Kalk; die Erscheinungen sind ganz ähnlich.

Neutrale maleïnsaure Magnesia. Erhitzt man eine Lösung von Maleïnsäure mit überschüssig zugesetzter kohlensaurer Magnesia, so scheidet die nach dem Abfiltriren und Eindampfen bis zur möglichsten Concentration erhaltene Salzlösung eine nur sehr geringe

Quantität des neutralen Salzes in Gestalt kleiner, leichter Flocken ab. Verdampft man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt dasselbe in Form einer aufgeblähten, dem gebrannten Alaun ähnlichen Salzkruste, ohne alles krystallinische Gefüge zurück, die sich mit der grössten Leichtigkeit wieder in einer sehr geringen Quantität Wasser löst. Aus einer concentrirten wässrigen Lösung scheidet Alkohol das Salz als weisses, krystallinisches Pulver ab. Zur Darstellung desselben wird daher am zweckmässigsten seine Unlöslichkeit in Alkohol benutzt. Die möglichst concentrirte Salzflüssigkeit wird mit einer hinlänglichen Quantität absoluten Alkohols vermischt, wobei sich diese Verbindung in Form einer klebrigen zusammengebackenen Masse abscheidet. Durch wiederholtes Uebergiessen mit absolutem Alkohol erhält man sie als weisses, krystallinisches Pulver, das durch Pressen zwischen Löschpapier leicht zerreibar wird, und so durchaus nicht hygroskopisch ist. Es ist vollkommen weiss, krystallinisch, voluminös und enthält auf 1 Atom Basis, 1 Atom Hydratwasser und 3 Atome Krystallwasser (27,26 p. c.), welche letztere bei 100° C. austreten. — Das bei 100° getrocknete Salz gab 26,38 — 26,094 p. c. Magnesia.

Saure maleïnsaure Magnesia. Werden gleiche Atomgewichte Maleïnsäure und neutrale maleïnsaure Magnesia in heissem Wasser gelöst, so scheiden sich nach dem Verdampfen und Erkalten der Flüssigkeit, schöne regelmässige Krystalle von saurer maleïnsaurer Magnesia ab, die, mit dem Mikroskope betrachtet, unter das rhombische System zu gehören scheinen. Sie sind durchsichtig, wasserhell, leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol, knirschen zwischen den Zähnen wie Bittersalz und haben einen mit demselben nicht unähnlichen Geschmack. Je langsamer die Salzlösung erkaltet, desto deutlicher zeigt sich ihre Form. Die wässrige Lösung röthet stark Lakmuspapier; Ammoniak scheidet daraus Magnesiahydrat ab. Dieses Salz enthält kein, die Stelle des zweiten Atoms der Basis vertretendes Wasser; hingegen 7 Atome (34,89 p. c.) Krystallwasser, die bei 100° C. austreten. — Bei 100° getrock. gab es 17,224 — 17,494 p. c. Magnesia, im lufttrocknen Zustande 11,371 p. c.

Maleïnsäure und Eisenoxyd. Maleïnsäure erzeugt mit einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd versetzt, keine Reaction, eben so wenig, wenn man statt der freien Maleïnsäure ein maleïnsaures Alkali anwendet. Kocht man frischgefälltes Eisenoxydhydrat mit Maleïnsäure, so löst sich im Verhältniss ein nur geringer Theil des Oxydes auf; die Lösung schmeckt noch stark sauer und ist wenig braun gefärbt; beim Abdampfen hinterlässt sie eine braunrothe, schmierige Substanz, die wahrscheinlich eine Verbindung von Maleïnsäure mit Eisenoxyd ist.

Maleïnsaures Nickeloxyd. Trägt man in eine kochende Lösung von Maleïnsäure so lange kohlensaures Nickeloxyd, als es noch gelöst wird, so erhält man nach dem Filtriren und Concentriren eine dunkelgrün gefärbte Salzlösung von schwach saurer Reaction, die bei weiterem Eindampfen schleimig wird und zuletzt kleine Krystalle lie-

fert, welche sich zu dünnen Salzkrusten vereinigen, und als solche in der Flüssigkeit zu Boden fallen. Die Farbe derselben ist apfelgrün; zerrieben stellen sie ein sehr schwach grünlich weisses Pulver dar; sie sind löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; Kali fällt daraus Nickeloxydhydrat. Bei 100° enthalten sie 39,062 p. c. Ni O.

Maleïnsaures Zinkoxyd. Die Darstellung geschieht durch Kochen von kohlensaurem Zinkoxyd mit Maleïnsäure. Die von dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei gelindem Abdampfen, in dem Maasse als Wasser verdunstet, das Salz in der Form gallertartiger, weisser, leichter Flocken, die unter dem Mikroskope betrachtet, eine krystallinische Beschaffenheit besitzen und durch Stehen in der Flüssigkeit vollkommen krystallinisch werden. Geschieht das Verdunsten der Flüssigkeit beim Kochpunkte, so vereinigen sie sich zu dünnen Salzkrusten, die zu Boden sinken. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt vollkommen neutral; sie wird von überschüssigem Ammoniak nicht, von kohlensaurem Kali sogleich gefällt. — Das Salz verliert bei 100° kein Wasser und giebt 37,480—37,357 p. c. Zn O.

Maleïnsaures Bleioxyd ist von Pelouze beschrieben und analysirt worden. Essigsaures Bleioxyd wird von Maleïnsäure käseartig getrübt; der weisse Niederschlag ist wasserhaltiges, maleïnsaures Bleioxd; er verwandelt sich bei ruhigem Stehen in der Flüssigkeit in glänzende glimmerartige Blättchen. Vermischt man sehr concentrirte Auflösungen von beiden miteinander, so entsteht eine durchscheinende, gallertartige Masse, die sich nach und nach ebenfalls in krystallinsche Blätter verwandelt, was besonders bei Zusatz von Wasser leichter erfolgt.

Maleïnsaures Kupferoxyd. Kocht man einfach basisch kohlensaures Kupferoxyd mit Maleïnsäurelösung, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit nur schwach blau gefärbt; sie liefert während des Abdampfens, in dem Maasse als Wasser verdunstet, Krystalle eines schön hellblauen Salzes, die jedoch nicht deutlich genug ausgebildet sind, um ihre Form näher zu bestimmen. Einmal durch Abdampfen aus der wässrigen Lösung dargestellt, lösen sie sich nur schwierig in kochendem Wasser wieder auf; in Essigsäure sind sie bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, bei Anwendung von Wärme sind sie darin nur in sehr geringer Menge löslich. Untersucht man den beim Kochen einer Maleïnsäurelösung mit kohlensaurem Kupferoxyd nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit hinterbliebenen Rückstand, so findet man in demselben eine grosse Anzahl Krystalle der maleïnsauren Verbindung, vermengt mit unzersetztem kohlensaurem Kupferoxyd; da nun erstere in kochender Essigsäure sehr schwer löslich ist, so kann durch wiederholtes Kochen mit Essigsäure das unzerlegt gebliebene kohlensaure Kupferoxyd mit Leichtigkeit entfernt werden. Das zurückgebliebene maleïns. Kupferoxyd wird noch einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die aus dem Rückstande dargestellten Krystalle unterschei-

Digitized by Google

den sich in ihrem Aeussern durchaus nicht von den eben beschriebenen, scheinen jedoch etwas weniger ausgebildet zu sein, als jene und haben mit ihnen eine gleiche Zusammensetzung.

Eine andere bequemere Methode, diese Verbindung darzustellen, besteht darin, dass man eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit einer entsprechenden Quantität freier Maleïnsäure versetzt und beide bei gelinder Wärme verdunstet, wobei sich das maleïnsaure Kupferoxyd unter beständiger Entwicklung von essigsauren Dämpfen abscheidet. Das Abdampfen der Flüssigkeit kann ziemlich weit vor sich gehen. Durch Waschen mit Wasser befreit man die abgeschiednen Krystalle von dem adhärirenden, leichtlöslichen, essigsauren Kupferoxyd. Sie sind sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Bei 100° verlieren sie kein Wasser und enthalten dann 40,516—40,707 p. c. Cu O.

Maleïnsaures Kupferoxyd und Ammoniak. Uebergiesst man fein gepulvertes maleïnsaures Kupferoxyd mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so löst sich dasselbe mit der grössten Leichtigkeit auf; die Lösung hat eine tief dunkellasurblaue Farbe und lässt sich bei einer Temperatur, die ihrem Siedepunkt sehr nahe liegt, abdampfen, ohne dass sich ein Theil des zum Bestehen der Verbindung nöthigen Ammoniaks entwickelt. Die ziemlich concentrirte Lösung wird mit Alkohol versetzt, wobei sich das Salz als feines, krystallinisches Pulver, von höchst intensiv dunkelblauer, etwas ins Röthliche schimmernder Farbe abscheidet. Es ist leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung reagirt vollkommen neutral. Es enthält 31,956 p. c. Cu O. Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

Cu O	31,956	31,956	2	=	991,400	31,911
C	19,720	19,669	8	=	611,504	19,683
H	5,174	4,793	12	=	149,736	4,819
O	31,735	32,167	10	=	1000,000	32,188
N	11,415	11,415	2	=	354,080	11,399
	100,000	100,000			3106,720	100,000

Maleïnsäure und Silberoxyd. Liebig hat dargethan, dass die Maleïnsäure mit Silberoxyd ein neurales und ein saures Salz zu bilden fähig ist. Vermischt man ein gelöstes maleïnsaures Alkali mit einem löslichen neutralen Silbersalz, so entsteht ein weisser Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft; in der Flüssigkeit verwandelt sich dieser Niederschlag in ein körniges, krystallinisches Pulver, das wasserfreie neutrale Salz.

Vermischt man eine mässig concentrirte Auflösung von Maleïnsäure mit salpetersaurem Silberoxyd, so bilden sich nach längerm ruhigem Stehen, weisse, feine, glänzende Nadeln, von einem sauren Salze = $C_4 H_2 O_6$, Ag O, H O. Der Verf. hat dieses Salz nochmals dargestellt. Es gab bei 100° 51,773 p. c. Silberoxyd.

Zusammensetzung der untersuchten maleïnsauren Salze nach der Theorie.

Benennung des Salzes.	Formel.	Säure.	Basis.	Wasser.
Neutr. maleïns. Kali	$C_8 H_2 O_6$, 2 KO	51,166	48,834	—
Saures maleïns. Kali	$C_8 H_2 O_6$, KO, HO + HO	60,279	27,755	10,966
Neutr. maleïns. Natron	$C_8 H_2 O_6$, 2 NaO + HO	58,033	36,688	5,279
Saures maleïns. Natron	$C_8 H_2 O_6$, NaO, HO + 6 Aq.	51,209	16,187	32,604
— — — bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, NaO, HO	71,072	22,464	6,464
Maleïns. Kali-Natron bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, NaO, KO	55,768	26,603 K — 17,629 N.	—
Saures maleïns. Ammoniak	$C_8 H_2 O_6$, NH_4O, HO	73,782	12,795	13,423
Neutr. maleïns. Baryt bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, 2 BaO + 2 HO	36,652	56,720	6,628
Saurer maleïns. Baryt bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, BaO, HO	53,627	41,495	4,878
Neutr. maleïns. Kalk bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, 2 CaO + 2 HO	56,892	32,757	10,351
Saurer maleïns. Kalk bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, CaO, HO	72,524	20,879	6,597
Neutr. maleïns. Strontian bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, 2 SrO, + 2 HO	44,868	46,970	8,162
Saurer maleïns. Strontian bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, SrO, HO	61,904	32,422	5,674
Neutr. maleïns. Magnesia bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, 2 MgO, + 2 HO	62,510	26,118	11,373
Saure maleïns. Magnesia	$C_8 H_2 O_6$, MgO. + 7 Aq.	54,183	11,319	34,498
— — — bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, MgO	82,719	17,281	—
Neutr. maleïns. Nickeloxyd b. 100°	$C_8 H_2 O_6$, 2 NiO, 2 HO	51,506	39,124	9,369
Neutr. maleïns. Zinkoxyd bei 100°	$C_8 H_2 O_6$, 2 ZnO, 4 HO	45,920	37,372	16,708
Neutr. maleïns. Bleioxyd	$C_8 H_2 O_6$, 2 PbO, 2 HO + 4 Aq.	—	—	—
Neutr. maleïns. Kupferoxyd b. 100°	$C_8 H_2 O_6$, 2 CuO, 2 HO	50,413	40,415	9,172
Maleïns. Kupferoxyd-Ammoniak	$C_8 H_2 O_8$, 2 CuO, 2 NH_4O + 2 Aq.	39,803	31,909 CuO — 21,045 Amm.	7,243
Neutr. maleïns. Silberoxyd	$C_8 H_2 O_6$, 2 AgO	—	—	—
Saures maleïns. Silberoxyd b. 100°	$C_8 H_2 O_8$, AgO, HO	44,154	51,610	4,017

(*Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX. p.* 57—71.)

Digitized by Google

Spätere Versuche über *Radix Sumbul*, von Reinsch*.

Der Verf. hat seine früher mitgetheilte allgemeine Analyse dieser Wurzel durch eine etwas speciellere Untersuchung der balsamischen Bestandtheile vervollständigt.

Er zog die Wurzel mit kochendem Weingeist von 84 p. c. aus filtrirte den Weingeist von den Auszügen ab und erschöpfte den Rückstand durch Aether. Dieser hinterliess beim Destilliren den Balsam mit brauner Farbe. Reiner erhält man ihn durch unmittelbare Extraction der Wurzel mit Aether. Der in Aether unlösliche Theil des alkoholischen Extracts enthält neben Zucker, Farbstoff und einem stickstoffhaltigen Körper noch den in Wasser und Weingeist löslichen Bitterstoff** der Wurzel.

Der Balsam wurde in Aetzkali gelöst und einige Stunden gekocht — wobei Wasser und etwas äther. Oel überdestillirte. Durch Verdünnung mit Wasser entstand in der alkoholischen Lösung ein zäher Niederschlag, der abgeschieden und mit Wasser ausgewaschen wurde. Das braune Filtrat schied durch verdünnte Schwefelsäure ein dunkelbraunes, kreosotähnlich riechendes, stechend schmeckendes Oel in geringer Menge ab. Man destillirte es mit etwas Wasser und er-

---

* Dierbach theilt über diese Wurzel folgende historische Notizen mit: Nach Royle sind *Sunbul-al-teeb* arab., *Balchur* ind. und *Jatamansu* sanskr. synonym mit *Nardus* der Alten. Wie die Alten *Nardus celtica*, *N. montana* und *Nardus* schlechtweg unterschieden, so haben die Perser *Sunbul ukletee*, *Sunbul jibulle* und *Sunbul hindee* (*Nardus indica*). Eine Mutterpflanze dieser Drogue ist bestimmt *Nardostachys Jatamansi DC.* (*Valeriana Jat. Jones*, *V. Spica Vahl*, *Patrinia Jatam. Don.*). Dieser gehört jedoch die Moschuswurzel, welche neuerdings über Russland hier und da zu uns gekommen ist, nicht an. Eine der ersten Nachrichten über diese aus der Bucharei kommende *rad. Sumbul* theilte Dierbach selbst in Griger's pharm. Botanik mit, worin er sagte, dass sie kein äther. Oel, aber ein scharfes, nach Moschus riechendes Harz enthalte und nach v. Ledebour wahrscheinlich einer Wasserpflanze angehöre. Ulex hat 1841 der Naturforscherversammlung in Braunschweig Notizen über die Zusammensetzung dieser Wurzel gegeben. Auch Griseler zeigte damals die Wurzel vor und bemerkte, dass sie nach R. Brown von einer *Umbellifera* komme. — Guibourt erhielt 1840 die Wurzel durch Dupray in Havre als *Sambolu* oder *Sumbola* und sagt, sie komme von einer in Sibirien wachsenden Angelika-Art. — Dierbach glaubt bestimmt, dass die Wurzel von einer den *Valerianeen* angehörenden Wasserpflanze komme.

Es giebt bekanntlich noch viele moschusartig riechende Pflanzen (besonders die Blüthen). Unter diesen ist besonders der Columbische, jetzt als Zierpflanze nicht seltne *Mimulus moschatus Douglas* zu erwähnen, welche Pflanze durchaus mit langen, weichen, drüssigen, ausserordentlich täuschend wie Moschus riechenden Haaren bedeckt ist. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 16–20.)

** Der sich jedoch später auch als ein von andern Stoffen eingehüllter Balsam erwies.

hielt dabei theils Oeltropfen, theils kleine blättrige und nadelförmige Krystalle, die in dem sauren, aromatisch riechenden wässrigen Destillate zu Boden sanken. Bei längerem Stehen setzte die Flüssigkeit noch mehr Krystalle ab. Die von den Krystallen getrennte und durch Ammoniak gesättigte Flüssigkeit wurde von Erdsalzen, Brechweinstein und Bleizucker nicht verändert, von basisch essigsaurem Blei weiss, von essigsaurem Eisenoxyd röthlichweiss, von salpeters. Silber weiss, krystallinisch gefällt und gab mit essigs. Kupfer nach längerer Zeit einige bläuliche Blättchen. — Die Krystalle sind der krystallis. Essigsäure ähnlich, riechen feucht aromatisch-sauer, nach dem Trocknen nur schwach, schmecken brennend sauer, lösen sich ein wenig in Wasser, dem sie einen angenehm aromatisch-sauren Geschmack mittheilen, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, sind leicht schmelzbar, unzersetzt sublimirbar, mit leuchtender Flamme brennbar. Ihre alkoholische Lösung wird wie die Lösung der früher beschriebenen Balsamsäure durch Schwefesäure blau. Ihre Verbindung mit Ammoniak entwickelt einen safranartigen Geruch; sie treiben die Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron und geben damit ein zerfliessliches, krystallisirbares Salz. Aus 1½ Unze Balsam (der aus 17 Unzen trockner Wurzel erhalten wurde) erhielt man nur 10 Gran dieser Säure. Der Verf. nennt diese aus dem öligen Theile des Sumbulbalsams abgeschiedene Säure Sumbulolsäure, dagegen die eigentliche, bereits früher dargestellte Balsamsäure Sumbulamsäure.

Destillirt man Sumbulbalsam mit Wasser, so giebt er etwas ätherisches Oel. Destillirt man ihn für sich, so erhält man erst ein gelbliches, dann ein grünliches Oel. Bei stärkerer Erhitzung aber füllt sich die ganze Retorte mit blauen Dämpfen und man erhält ein dundelblaues Oel. Das gelbe Oel destillirt noch unter 100°; das grüne bei 100° und geht leicht mit Wasserdämpfen über. Das grüne Oel ist dem Cajeputöl ähnlich, schmeckt brennend, riecht angenehm und eigenthümlich, ist sehr flüchtig und brennbar und giebt mit Alkohol eine durch Schwefelsäure roth werdende Lösung. Das blaue Oel geht mit Wasser nicht über, es wird aber während des Kochens mit Wasser blaugrün. Von Schwefelsäure wird es braungrün gefärbt und ein hellgrünes Oel abgeschieden, in Alkohol löst es sich mit blauer Farbe und die auf Papier gestrichne Lösung nimmt nach einigen Tagen an der Luft wieder Moschusgeruch an; von kalter Kalilauge wird es kaum angegriffen, aber olivengrün gefärbt; von kochender Kalilauge allmälig z. Th. aufgelöst. (*Jahrb. d. prakt. Pharm. VII. p.* 79—85.)

Ueber die Einwirkung mehrerer Salze und mineralischen Gifte auf Pflanzen u. niedere Thiere, von Bouchardat.

Arseniksäure, arsenige Säure und ihre alkalischen Salze wirken noch in tausendfach verdünnter Lösung als Gifte auf die Pflan-

zen, die Salze etwas weniger energisch, als die freien Säuren. Brechweinstein kommt in seiner Wirkung der arsenigen Säure gleich und wirkt etwas stärker als arseniksaures Natron. Quecksilberchlorid wirkt bei gleicher Verdünnung auf Blutigel fast augenblicklich tödtlich und in einer Lösung von 1 Milligr. Quecksilberjodid in 100 Gr. Wasser starben Fische nach 2 Stunden. Cyanquecksilber wirkt weniger energisch als Sublimat; salpetersaures Silber wirkt bei $^1/_{1000}$ energischer und schneller, als selbst Quecksilberjodid, aber bei grösserer Verdünnung langsamer. Weit weniger schnell wirken Chlorgold und Chlorplatin. Kupfersalze sind zwar auch sämmtlich Gifte für Pflanzen, aber in geringerem Grade als die Quecksilber- und Silbersalze.

In einer Lösung von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Magnesia in 20 Th. Wasser können Fische ungestört leben; Pflanzen sterben aber allmälig, weil sie das Wasser verdunsten lassen und die Salzlösung in ihren Gefässen concentriren. Schwefels. Kali wirkt dagegen schon bei $^1/_{100}$ tödtlich auf Fische und ziemlich schnell auch auf Pflanzen. Chlornatrium wirkt schon bei $^1/_{50}$ tödtlich auf Fische. Chlorbaryum ist zwar für höhere Thiere sehr giftig, für Fische und Pflanzen aber in weit geringerem Grade, als Bleisalze. In einer Lösung von $^1/_{1000}$ leben Fische sehr gut, bei $^1/_{100}$ sterben sie. Chlorcalcium wird im Gegentheil weniger leicht vertragen. Jodkalium und Blutlaugensalz wirken auf Fische etwa eben so stark als Chlorbaryum, auf Pflanzen aber viel nachtheiliger.

Verdünnte Mineralsäuren wirken ganz eigen auf Pflanzen; in verdünnter Salzsäure z. B. bleiben die eingetauchten Pflanzentheile unversehrt, während der obere Theil der Pflanze abstirbt; Fische gerathen in sehr verdünnter Salzsäure in unruhige Bewegungen und sterben endlich; man findet dann die Kiemen erweicht und zerstört. Die Säure wirkt also in beiden Fällen durch Auflösung der innern nicht durch feste Oberhaut geschützten Theile. Noch bei einer 5000fach verdünnten Salzsäure finden diese Wirkungen Statt. Ganz analog, aber bei stärkerer Gabe, wirken Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Sehr energisch wirken noch bei $^1/_{1000}$ Senföl, von Blausäure befreites Bittermandelöl, Anisöl, Zimmtöl, Gewürznelkenöl u. s. w. auf Pflanzen und besonders auf Thiere; ausserordentlich stark auch der Kampher, ferner das Kreosot, etwas weniger Terpenthinöl und Citronenöl, noch schwächer Alkohol und Aether. Pfeffermünzpflanzen sterben in einer verdünnten Lösung von Pfeffermünzöl.

Strychnin wirkt noch bei $^1/_{200}$ tödtlich auf Pflanzen, auf Fische noch bei $^1/_{2500000}$; Brucin hat fast gleiche Wirkung. Darauf folgt das Veratrin und dann erst das Morphin. Opiumextract wirkt bei gleicher Verdünnung stärker, als salzsaures Morphin. Schwefelsaures Chinin tödtet bei $^1/_{500}$ Fische rasch, Blutigel in 24 Stunden. Salicin wirkt nur sehr schwach giftig.

Auch Zucker, Milchzucker, Mannit, Gummi, Eiweiss, Enzianextract, welche bei $^1/_{1000}$ ohne alle Wirkung auf Pflanzen und Thiere

Digitized by Google

sind, wirken bei grösserer Concentration ihrer Lösungen allmälig nachtheilig. (*Comptes rendus XVII. p.* 112—120.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung von Phosphorsäure mittels salpeters. Kupfers. Bekanntlich zersetzt Phosphor eine etwas saure mässig concentrirte Lösung von salpeters. Kupferoxyd dergestalt, dass sich Stickstoff entwickelt, metall. Kupfer niederfällt und Phosphorsäure in der Lösung bleibt. Jonas empfiehlt nun in der That, die Phosphorsäure so darzustellen, dass man in eine auf 60—70° erwärmte Lösung von 1 Th. kryst. salpeters. Kupferoxyd in 4—6 Th. Wasser allmälig Phosphorstückchen einträgt, bis alles Kupfer aus der Lösung abgeschieden ist. Die letzten Kupferreste bringt man aus der filtrirten Flüssigkeit durch nochmaliges Schütteln mit Phosphor oder Behandlung mit Schwefelwasserstoff weg. Der Kupferniederschlag wird sofort wieder in Salpetersäure gelöst und krystallirt, wobei der Phosphorüberschuss geschmolzen zurückbleibt. — Vollkommen neutrale concentrirte salpeters. Kupferlösungen werden von Phosphor nicht afficirt. Ist die Lösung zu verdünnt, oder die Temperatur zu niedrig, so bildet sich krystallinisches Phosphorkupfer. (*Arch. d. Pharm. XXXV. p.* 1—3,)

Destillaton des Bittermandelwassers aus dem Brindorff'schen Apparate ist nach Heusler ohne Schwierigkeit, wenn man die vom Oele befreiten Mandelkleien mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt, 24 St. in einem bedeckten Gefässe maceriren lässt, dann gut mit Strohhäcksel vermengt und nun lagenweise mit Stroh in die Destillirblase bringt, deren Sieb mit grober Packleinwand bedeckt ist, darauf den Hut aufsetzt, alle Fugen gehörig lutirt, die vorschriftsmässige Menge von Weingeist vorschlägt, den Schnabel der Retorte durch eine bis in den Weingeist reichende Röhre verlängert und wie gewöhnlich destillirt. Wenn der vierte Theil des Destillats übergegangen ist, wird der Recipient tiefer gestellt. Das erhaltne Bittermandelwasser enthielt 0,175 p. c. Blausäure. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 367.)

Feinst zertheilter Brechweinstein. Nach Weise löst sich der durch Alkohol aus seiner wässrigen Lösung gefällte Brechweinstein nicht klar in Wasser auf; er schreibt diess der Bildung eines basischen Salzes zu. Riegel hat sich jedoch durch wiederholte Analysen überzeugt, dass der so gefällte Brechweinstein unverändert ist; er enthielt 46 Antimonoxyd, 14 Kali, 39 Weinsäure; ist also ein von Krystallwasser freier Brechweinstein. Der verdünnte Weingeist nimmt dabei etwa 6 p. c. des Brechweinsteins auf, wodurch ein Verlust entsteht. — Nach Winckler können, wenn der zur Fällung verwendete Weingeist organische Substanzen enthielt, diese allerdings zum Theil mit in den Niederschlag gehen, und man darf daher nur ganz reinen Weingeist anwenden. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VI. p.* 231—234.)

Weingeistige Leuchtgaslösung. Wenn man nach Schwertfeger 8 Theile Steinkohlenpulver, 1 Theil granul. Zink (oder Eisenfeile), 2 Theile

concentrirte Schwefelsäure, 2 Theile Terpenthinöl und 4 Theile Weingeist in einem Destillirapparate 24 Stunden lang gelinde erhitzt, das sich entbindende Gas von Weingeist absorbiren lässt, dann den Retortenrückstand mit etwas Kalkhydrat versetzt, die Flüssigkeit klar abgiesst und mit dem Weingeist in der Vorlage vermischt, so erhält man eine gelbe, penetrant riechende, ohne Rauch mit sehr heller Flamme in gewöhnlichen Dochtlampen verbrennende Flüssigkeit. ½ Unze bis 6 Drachmen brannten eine volle Stunde. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 299.)

Verfälschte Pulver. Herberger hat ein käufliches, sehr stark stäubendes Jalappenpulver beobachtet, welches beim Erhitzen nach Pech roch und an Terpenthinöl Colophonium abgab; es bestand aus erschöpftem Jalappenpulver, welches in Colophonlösung eingeweicht war. Ein etwas schmutziges käufliches Safranpulver ergab sich mit 30—42 p. c. Krapp verfälscht. Ein als *Cort. Chinae gris.* bezognes Chinapulver war alkaloidfrei und enthielt viel Salicin, so dass es wohl 50 p. c. Weidenrinde enthalten mochte. Alle diese Pulver waren aus Holland. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 22—24.)

Verhalten des Phosphors zu fetten Oelen. Nieper hat wiederholt beobachtet, dass eine Auflösung von Phosphor in Leinöl beim Schütteln eine starke Explosion verursachte. Mit Mandelöl erfolgte nichts dergleichen. Herberger hat sich überzeugt, dass nicht trocknende, eben so wenig frische trocknende Oele, zu solcher Explosion unter + 140° nie Veranlassung geben, wohl aber rancide trocknende Oele. Diese Beobachtungen fand auch Siegel bestätigt und der Grund der Explosion liegt also nur in dem von altem Oele absorbirten Sauerstoffe. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 300—304.)

Darstellung der Quecksilbersalbe. Reinsch empfiehlt wiederholt den Terpenthin zu Erleichterung der Extinction des Quecksilbers, da man deren so wenig, etwa ⅛ vom Gewichte des Quecksilbers, brauche, dass diess auf die Wirkung der Salbe keinen Einfluss haben könne. Man muss aber während der Verreibung des Quecksilbers mit dem Terpenthin so viel Alkohol zusetzen, dass der Terpenthin halb flüssig bleibt. Man reibt eine Stunde, setzt dann etwas Talg zu, reibt wieder eine Viertelstunde, bringt dann den übrigen erwärmten, aber nicht zerschmolznen Talg und das Schweinefett hinzu. Man kann so in ¾ Stunden 6 Pfund einer Salbe bereiten, in der weder durch die Loupe Quecksilberkügelchen, noch ein Terpenthingeruch wahrzunehmen waren. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 95—96.)

Gewinnung ätherischer Oele. Nach Heusler soll man bei Bereitung der destillirten Wässer das Destillat durch eine gehörig dichte, mit Wasser getränkte Leinwand, die in einem etwas weiten und nicht zu hohen Trichter liegt, in die Vorlage fliessen lassen. Das ätherische Oel bleibt auf der Leinwand zurück, kann leicht herausgenommen und von dem anhängenden Wasser mittels Baumwolle befreit werden. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 96.)

Arsenikirung des Kupfers. Reinsch schlägt vor, das Kupfer zu Schiffbeschlägen mit einer dünnen Arsenikhaut auf nassem Wege zu überziehen. Dieser Ueberzug würde wenig kosten, im Meerwasser nicht angegriffen werden und die Schaalthiere so gut abhalten wie Grünspan. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 94.)

Digitized by Google

Schwefelarsen im käuflichen Schellack. Buchner in Darmstadt hat in dem Rückstande, welchen ein käuflicher Schellack beim Auflösen in Weingeist liess, neben Kiesel- und Glimmertheilchen Schwefelarsen gefunden. (*Jahrbuch f. prakt. Pharm. VI. p.* 328.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

In unserm Verlage ist erschienen:

Grundzüge
der
Experimentalphysik,
mit Rücksicht auf Chemie und Pharmacie;
zum Gebrauche bei
Vorlesungen und zum Selbstunterrichte
von
Dr. *H. Buff*,
Professor an der Universität zu Giessen.

Mit zahlreichen Holzschnitten und ausgeführten lithographischen Tafeln.

Vollständig in drei Lieferungen.

Subscriptionspreis für jede Lieferung 20 Ngr. (16 Ggr.), oder 1 Fl. 12 Kr. rhein. 1 Fl. Conv.-M.

Die erste Lieferung ist bereits erschienen und in allen guten Buchhandlungen vorräthig.

Eine Eigenthümlichkeit zeichnet besonders das Werk vor andern ähnlichen Büchern aus: es ist die *stete Rücksichtnahme auf den Bedarf des Chemikers und Pharmaceuten*; denn gerade diesen ist es bei dem wachsenden Umfange der Chemie durch täglich neu hinzukommende Erfahrungen und Thatsachen, unmöglich, sich mit der Physik in gleichem Maasse zu beschäftigen, während andererseits ohne physikalische Kenntnisse ein tieferes Eindringen in die Chemie kaum möglich ist, während sich kaum eine chemische oder pharmaceutische Operation denken lässt, bei welcher nicht zugleich physikalische Verhältnisse und Eigenschaften von grösstem Einflusse sind. — Gewiss ist da ein Werk willkommen, welches alle physikalischen Gesetze und Erscheinungen, welche für Chemie und Pharmacie wichtig sind, besonders genau und ausführlich behandelt.

Der Herr Verfasser — ein Freund Justus Liebig's — mit ihm an derselben Hochschule Lehrer, hatte in seiner Stellung Veranlassung, dieses Bedürfniss zu erkennen; er hofft in der Art, wie er demselben zu entsprechen suchte, das rechte Maass getroffen zu haben.

Wir verweisen übrigens wegen des Näheren auf den der 1sten Lieferung beigegebenen Prospectus.

Den Subscriptionspreis haben wir so billig gestellt, dass wir das Buch als das verhältnissmässig wohlfeilste Lehrbuch der Physik bezeichnen dürfen.

Heidelberg, im September 1843.

Akademische Verlagshandlung von C. F. Winter.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.

3. April 1844. № 14.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure in der Hitze, von VÖLCKEL. — Ueber wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, von ROSE. — Untersuchungen über die Constitution der Hanf- und Flachspflanze, mit Rücksicht auf ihren Anbau, von KANE. — Zusammensetzung der *Tagua*-Nuss oder des vegetabilischen Elfenbeins, von ARTH. CONNELL.

KL. MITTH. Farbenveränderung des schwefelsauren Chromoxyds. — Chromhyperoxyd. — Jodgehalt des Natronsalpeters und der Salpetersäure. — Metamorphose des Aepfelbaumgerbstoffs. — Brasilianisches Wachs. — Pyrophor aus chromsaurem Bleioxyd. — Tabakssurrogat.

Ueber die Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure in der Hitze, von VÖLCKEL.

4. Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei 100—150° C.

Erhitzt man Ueberschwefelblausäure in einem Oelbade, so bemerkt man schon bei 140° C. eine geringe Zersetzung, es entweicht eine geringe Menge Schwefelblausäure, sonst kein anderes Product. Kocht man die auf diese Weise behandelte Ueberschwefelblausäure mit einer grossen Menge Wasser, so löst sie sich mit gelber Farbe unter Zurücklassung einer kleinen Menge Schwefel auf. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sie sich wieder krystallinisch ab. Beim Abdampfen der davon getrennten wässrigen Flüssigkeit setzt sich noch eine geringe Menge derselben ab. Es bleibt zuletzt eine Lösung, die sauer reagirt und eine kleine Menge Schwefelblausäure und Schwefelcyanammonium enthält, letzteres aus der Zersetzung der Schwefelblausäure beim Abdampfen entstanden.

Wir haben daher als erste Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure in höherer Temperatur nur: Schwefel und Schwefelblausäure.

Melēnsulfid. Steigert man die Temperatur nur um einige Grade bis auf 145° C., so findet dieselbe Zersetzung wie bei 140° C. Statt; man bemerkt jedoch zu gleicher Zeit eine geringe Bildung von Schwefelkohlenstoff, aber keinen Schwefelwasserstoff. Kocht man

Digitized by Google

die auf solche Art behandelte Ueberschwefelblausäure mit einer grossen Menge Wasser, so löst sie sich grösstentheils darin auf, mit Zurücklassung eines gefärbten Rückstandes, der aus Schwefel und einer neuen Schwefelverbindung besteht. Beim Erkalten und weiteren Abdampfen der wässrigen Flüssigkeit erhält man wieder zuerst unzersetzte Ueberschwefelblausäure, zuletzt eine Flüssigkeit, die geringe Mengen von Schwefelblausäure und Schwefelcyanammonium enthält.

Die neue Schwefelverbindung erhält man, wenn man den in Wasser unlöslichen Rückstand in der Kälte mit verdünnter Kalilösung übergiesst, sie löst sich darin mit brauner Farbe auf, unter Zurücklassung von Schwefel; auf Zusatz von Säure schlägt sie sich in braunen Flocken nieder. Im trocknen Zustande besitzt dieser Körper folgende Eigenschaften: Er ist dunkelbraun, ganz unlöslich in Wasser, in geringer Menge auflöslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien, selbst Ammoniak; von verdünnten Säuren wird er nicht verändert. Bei raschem Erhitzen liefert er dieselben Zersetzungsproducte wie die Ueberschwefelblausäure, jedoch fehlt dabei die Schwefelblausäure. Die alkalischen Lösungen fällen die Metallsalze mit gelber und brauner Farbe. Diese Metallverbindungen verhalten sich gegen verdünnte Säuren und gegen Schwefelwasserstoff wie die der Ueberschwefelblausäure entsprechenden.

Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

C	21,05	7	=	525,84	21,13
N		4	=	700,00	28,19
H	2,31	4	=	50,00	2,07
S	48,57	6	=	1206,96	48,61
			=	2482,80	100,00

Die geringe Menge erlaubte nicht, das Atomgewicht zu bestimmen. Die rationelle Formel ist wohl folgende: $C_7 N_4 H_3 S_6 + HS$. Es wäre diess demnach eine Schwefelverbindung eines neuen Radicals $C_7 N_4 H_3$, für welches V. den Namen Melēn vorschlägt. Der rationelle Name des Körpers ist alsdann: Melēnsulfid, oder sulfomelēnige Säure. — 4 Aeq. Schwefelblausäure enthalten die Elemente von 1 Aeq. CS_2 und 1 Aeq. $C_7 N_4 H_4 S_6$.

Xanthēnsulfid. Man erhält diesen Körper, jedoch ebenfalls nur in geringer Menge, wenn man Ueberschwefelblausäure längere Zeit einer Temperatur von 150° aussetzt. Es entstehen hierbei zugleich wieder dieselben Zersetzungsproducte, nämlich: Schwefelblausäure, Schwefel, Schwefelkohlenstoff, jedoch in etwas grösserer Menge, als bei 145° C.; erstere zerlegt sich in den kälteren Theilen des Apparats zum Theil wieder in Ueberschwefelblausäure und Blausäure. Man findet daher, wenn man die Retorte, worin man den Versuch vornimmt, mit Wasser absperrt, in diesem eine geringe Menge von Blausäure und Schwefelblausäure.

Die in der Retorte zurückbleibende Masse ist ein Gemenge von Ueberschwefelblausäure, etwas anhängender Schwefels., Xanthēnsulfid und

Digitized by Google

Schwefel. Die beiden ersten entfernt man durch Behandeln mit einer grossen Menge kochenden Wassers; aus dem hierin unlöslichen Rückstand zieht man das Xanthēnsulfid mit verdünntem Kali bei gewöhnlicher Temperatur aus. Es löst sich darin mit bräunlichgelber Farbe auf, unter Zurücklassung von Schwefel. Aus dieser alkalischen Lösung fällt es, auf Zusatz von Säuren, in gelben Flocken nieder. Im trocknen Zustande besitzt dieser Körper eine etwas dunklere Farbe als die Ueberschwefelblausäure, aber viel heller als das Melēnsulfid.

Das Xanthēnsulfid ist ganz unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Alkalien; diese alkalischen Lösungen verhalten sich gegen Metallsalze, wie die des Melēnsulfids und der Ueberschwefelblausäure. Von verdünnten Säuren wird das Xanthēnsulfid nicht verändert. Bei raschem Erhitzen liefert es dieselben Zersetzungsproducte, wie das Melēnsulfid.

Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten:

C	22,65		3	=	225,36	22,22
N			2	=	350,00	35,19
H	2,53		2	=	25,00	2,48
S	39,97	39,74	2	=	402,31	40,11
				=	1002,67	100,00

Das Xanthēnsulfid steht in einer sehr einfachen Beziehung zum Melēnsulfid und zur Schwefelblausäure; es ist aus dem Melēnsulfid entstanden, und zwar auf die Weise, dass 1 At. Melēnsulfid sich in 2 At. Xanthēnsulfid und 1 At. Schwefelkohlenstoff zerlegt. Die rationelle Formel des Xanthēnsulfids ist $C_3 N_2 HS + HS$. Es ist eine Schwefelverbindung eines neuen Radicals $C_3 N_2 H$.

Um das Atomgewicht des Xanthēnsulfids zu bestimmen, stellte V. die Bleiverbindung dar. Man erhält dieselbe durch Auflösen des Xanthēnsulfids in Ammoniak und Vermischen der ammoniakalischen Lösung mit in Ueberschuss hinzugesetztem essigsaurem Bleioxyd. Nach der Fällung setzt man Essigsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Es erfordert einen Ueberschuss an Essigsäure, weil sich aus der alkalischen Flüssigkeit zuerst ein basisches Salz niederschlägt, das nur durch einen grossen Ueberschuss an Essigsäure zersetzt wird. Die neutrale Bleiverbindung besitzt im trocknen Zustande eine bräunlichgelbe Farbe, ist vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und wird von verdünnten Säuren in der Kälte nicht zersetzt. Sie enthält 56,41 p. c. Blei (Atomgew. 1012), ist also $= C_3 N_2 HS + PbS$.

B. Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 150° bis 180° C.

Steigert man die Temperatur von 150° auf 160° C., so wird die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure vollständiger, doch selbst mehrere Stunden dieser Temperatur ausgesetzt, ist sie nicht ganz zersetzt. Es entstehen hier als flüchtige Producte: Schwefelblausäure, Schwe-

Digitized by Google

felkohlenstoff und Blausäure; Schwefelwasserstoff fehlt auch hier. Die rückständige feste Masse besitzt ein gelbes Aussehen und enthält mehrere neue Körper, während die früheren verschwunden sind. Sie besteht aus unzersetzter Ueberschwefelblausäure, etwas anhängender Schwefelblausäure, fertig gebildetem Schwefelcyanammonium, Schwefel und einigen neuen Körpern, wovon die einen in Wasser leicht löslich, ein anderer darin unlöslich ist.

Phaiēnsulfid. Dieser Körper wird erhalten, wenn man den festen Rückstand der längere Zeit einer Temperatur von 160° C. ausgesetzten Ueberschwefelblausäure mehrmals mit einer grossen Menge Wassers auskocht, um alle unzersetzte Ueberschwefelblausäure zu entfernen. Die in Wasser unlösliche Masse übergiesst man darauf mit verdünnter Kalilösung, worin sich das Phaiēnsulfid unter Zurücklassung von Schwefel auflöst. Aus dieser alkalischen Lösung fällt es, auf Zusatz von verdünnten Säuren, in Gestalt von voluminösen gelben Flocken nieder. Nach dem Auswaschen und Trocknen besitzt es folgende Eigenschaften: Es ist dunkelgelb, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, so wie in verdünnten Säuren, von denen es selbst beim Kochen nicht verändert wird; leicht löslich dagegen in Alkalien. Wenn man es in kochendem Ammoniak auflöst, so gelatinirt die klare gelbe Lösung beim Erkalten; beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung bis zur Trockne entweicht alles Ammoniak, und das Phaiēnsulfid bleibt im reinen Zustande zurück. Beim raschen Erhitzen wird es zersetzt und liefert dieselben Zersetzungsproducte, wie die früheren Körper; es verbreitet sich jedoch hierbei ein eigenthümlicher brenzlicher Geruch, auch ist hier der Rückstand schwärzlich, und liefert bei fernerem Zersetzen eine grosse Menge Cyanammonium, nebst einem weissen Sublimat.

Die Analysen ergaben:

C	23,60	24,17	23,81	8	=	600,96	23,86
N				6	=	1050,00	41,69
H	2,59	2,71	2,57	5	=	62,50	2,50
S	32,51		32,01	4	=	804,62	31,95
					=	2418,08	100,00

Aus den weiter unten angeführten Analysen der Bleiverbindung folgt, dass die Formel $C_8 N_6 H_5 S_4$ die absolute Anzahl der Atome ausdrückt, und dass die rationelle Formel des Körpers folgende ist: $C_8 N_6 H_4 S_3 + HS$. Es ist dies eine Schwefelverbindung eines Radicals $C_8 N_6 H_4$, für welches der Name Phaiēn, abgeleitet aus dem griechischen φαιὸς, dunkelgelb, vorgeschlagen wird.

Ein Blick auf die Formel überzeugt uns sogleich, dass das Phaiēnsulfid kein Zersetzungsproduct der Schwefelblausäure, sondern der Ueberschwefelblausäure ist; und zwar ist es entstanden, indem sich 6 At. Ueberschwefelblausäure zerlegten in: 1 At. Phaiēnsulfid, 4 At. Schwefelkohlenstoff, 1 At. Schwefelwasserstoff und 5 At. Schwefel. Bei der Darstellung bemerkte man jedoch keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff; dieser zerlegt sich nämlich im Entstehungs-

Digitized by Google

momente mit einem Theil der Schwefelblausäure in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Der hierbei gebildete Schwefelkohlenstoff entweicht; das Ammoniak dagegen verbindet sich mit einem andern Theil Schwefelblausäure zu Schwefelcyanammonium. Von den Salzen des Phaiēnsulfids wurde bis jetzt nur das des Bleies dargestellt und untersucht. Man erhält die neutrale Verbindung durch Vermischen der ammoniakalischen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, und Hinzufügen eines Ueberschusses an Essigsäure. Sie fällt in Gestalt von gelben Flocken nieder, welche beim Trocknen ein gelbbraunes Pulver darstellen, das von Säuren nicht, dagegen von Schwefelwasserstoff zerlegt wird.

Die Analyse gab:

C	15,48	15,58	8	=	600,96	15,81
N			6	=	1050,00	27,65
H	1,43	1,44	4	=	50,00	1,31
S			4	=	804,62	21,17
Pb	34,06	34,21	1	=	1294,50	34,06
				=	3800,08	100,00

Ausser dieser neutralen Verbindung erhält man noch eine basische, wenn man nach dem Fällen der ammoniakalischen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd nur so viel Essigsäure hinzusetzt, bis die Lösung schwach sauer reagirt. Diese Verbindung gleicht im Aeussern der vorigen vollkommen. Besteht aber aus:

C	13,99		24	=	1802,88	14,09
N			18	=	3150,00	24,67
H	1,33		12	=	150,00	1,17
S			12	=	2413,86	18,86
Pb	40,75	40,83	4	=	5178,00	40,47
O			1	=	100,00	00,74
				=	12794,74	100,00

Es ist diess also eine Verbindung von 3 At. des neutralen Salzes mit 1 At. Bleioxyd. Durch Behandeln mit Essigsäure wird dieselbe zerlegt in die neutrale und in Bleioxyd, welches sich in der Essigsäure auflöst.

Xanthēnsulfid. Wenn man die Ueberschwefelblausäure einer etwas höheren Temperatur als 160° C., z. B. 170° bis 180° C., aussetzt, so bilden sich wieder dieselben Zersetzungsproducte, wie bei 160° C.; doch ist auch hier die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure nicht vollständig. Der in Wasser leicht lösliche Körper entsteht jedoch in einer etwas grösseren Menge, so wie mit diesem ein neuer Körper, der zugleich mit dem Phaiēnsulfid erhalten wird, wenn man die mit Wasser ausgekochte Masse mit verdünntem Kali übergiesst; er löst sich mit jenem in dem Kali auf, wird durch verdünnte Säuren zugleich mit niedergeschlagen, unterscheidet sich aber von dem Phaiēnsulfid dadurch, dass er in Ammoniak nicht löslich ist.

Digitized by Google

Man kann durch dieses Verhalten die beiden Körper sehr leicht von einander trennen.

Das Xuthēnsulfid ist schmutzigbraun, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, auflöslich dagegen in verdünntem Kali, aber unlöslich in Ammoniak; von verdünnten Säuren wird es nicht verändert. Beim Erhitzen liefert es dieselben Zersetzungsproducte wie das Phaiēnsulfid. Es besteht aus:

C	22,86	23,01	10	=	751,20	23,34
N			9	=	1575,00	48,94
H	2,95	2,96	7	=	87,50	2,72
S	25,41	25,27	4	=	804,62	25,00
				=	3218,32	100,00

Das Xuthēnsulfid steht in keiner Beziehung zu dem Phaiēnsulfid; es lässt sich daraus nicht ableiten. Man muss dasselbe als ein directes Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure betrachten, und zwar ist es entstanden, indem 9 Atome Ueberschwefelblausäure sich zerlegten in 1 At. Xuthēnsulfid, 8 At. Schwefelkohlenstoff, 2 At. Schwefelwasserstoff und 5 At. Schwefel.

Bei den verschiedenen Darstellungen erhält man abweichende Quantitäten von Phaiēnsulfid und Xuthēnsulfid. Je niedriger die Temperatur bis zur Gränze von 160° C., desto mehr bildet sich Phaiēnsulfid; je höher bis zur Gränze von 180° C., desto mehr Xuthēnsulfid.

Bereits oben wurde angegeben, dass man, ausser diesen in Wasser unlöslichen braunen Körpern, noch einen in Wasser leicht löslichen weissen in geringer Menge erhält, wenn man den Rückstand von Ueberschwefelblausäure, die längere Zeit einer Temperatur von 160° C. ausgesetzt war, mit Wasser auskocht, und die klare Lösung nach dem Erkalten, wobei sich die unzersetzte Ueberschwefelblausäure abscheidet, stark abdampft; wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt ist, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Gallerte.

Ist dagegen die Temperatur, der man die Ueberschwefelblausäure aussetzt, bis auf 180° C. gestiegen, so entstehen zugleich mit diesem noch einige andere in Wasser schwerlösliche. Der in Wasser schwerlöslichste scheidet sich beim Erkalten des wässrigen Auszugs zugleich mit unzersetzter Ueberschwefelblausäure ab; von letzterer kann er durch Behandeln mit Alkohol, wenn er schwerlöslich ist, getrennt werden. Die Menge desselben war jedoch so geringe, dass derselbe nicht weiter untersucht werden konnte. Beim weiteren Abdampfen des wässrigen Auszugs scheidet sich noch eine geringe Menge desselben ab. Wenn die Flüssigkeit so weit concentrirt ist, dass z. B. von 1 Unze zu dem Versuche angewandter Ueberschwefelblausäure noch ungefähr 2 bis 3 Unzen Flüssigkeit übrig sind, setzt sich beim Erkalten ein weisser Körper als ein mehr oder weniger krystallinisches Pulver in etwas grösserer Menge, als der erste schwerlösliche, ab; wir wollen diesen Körper einstweilen mit α bezeichnen. Beim Abdampfen bis beinahe zur Trockne erstarrt dann wieder die Flüssig-

Digitized by Google

keit beim Erkalten zu einer Gallerte; diesen letzteren Körper wollen wir den Namen β geben.

Der Körper α wurde, um ihn von einer geringen Menge des ersten in Wasser schwerlöslichen Körpers zu trennen, nochmals in einer kleinen Menge Wassers aufgelöst, woraus er sich beim Erkalten als ein weisses mehr oder weniger krystallinisches Pulver abscheidet; er ist in Alkohol und kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich. Die wässrige Lösung röthet nach einiger Zeit Lakmuspapier. Sie giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen gelblichen, mit schwefelsaurem Zinkoxyd keinen Niederschlag. Der Körper verhält sich daher gegen Metallzalze wie die Ueberschwefelblausäure. Beim Erhitzen schmilzt er zuerst, zersetzt sich dann unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und den andern allgemeinen Zersetzungsproducten der Ueberschwefelblausäure und verwandelt sich in einen grangelben Körper, der in starker Glühhitze unter Entwicklung von Cyan verschwindet.

Bei den Analysen erhielt man von Körpern von verschiedenen Darstellungen folgende Resultate:

C	24,08	24,72	23,72	
N			47,83	
H	3,33	3,52	3,71	
S				24,74

Schon die Abweichungen in dem Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff bei den Körpern von verschiedener Darstellung beweisen, dass man es mit keinem einfachen reinen Körper, sondern einem gemengten zu thun hat. Die Formel $C_8 N_7 H_7 S_3$ entspricht der 3. und 4. Analyse so ziemlich. Da in ihr der Stickstoff und Wasserstoff in demselben relativen Verhältniss vorhanden sind, wie in der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure, so hat sich bei der Bildung des Körpers, mag derselbe aus der Schwefelblausäure, oder Ueberschwefelblausäure, oder aus beiden zugleich entstanden sein, kein Schwefel als Schwefelwasserstoff, sondern nur als Schwefelkohlenstoff abgeschieden; und da ferner die Atome des Kohlenstoffs zu denen des Schwefels im Verhältniss wie 8 : 3 stehen, so kann der Körper nicht allein aus der Schwefelblausäure entstanden sein, denn dann könnte das Verhältniss nur wie 8 : 2 sein. Er muss daher wenigstens zum Theil ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure sein. Es ist nun leicht anzunehmen, dass gleich wie Melensulfid bei höherer Temperatur, unter Abgabe von 1 At. Schwefelkohlenstoff, in Xanthensulfid übergeht, dieses letztere wieder in noch höherer Temperatur in Schwefelkohlenstoff und einen neuen Körper von der Formel $C_5 N_4 H_4 S_2$ zerfällt; und da wir das Xanthensulfid unter den Zersetzungsproducten der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 170° C. nicht mehr vorfinden, und wir auch keinen der bei dieser Temperatur erhaltenen genau analysirten Körper daraus ableiten können, so müssen wir annehmen, dass ein Zersetzungsproduct

Digitized by Google

desselben in dem nicht scharf getrennten Theile, also in dem weissen Körper α vorhanden sei. Zieht man nun von $C_8 N_7 H_7 S_3$ die Formel $C_4 N_4 H_4 S_2$ ab, so bleibt $C_4 N_3 H_3 S$ als Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure. $C_8 N_4 H_4 S_2$ fordert 24,61 C, 45,85 N, 3,24 H und 26,30 S, was mit den Analysen 1 und 2 gut stimmt. $C_8 N_3 H_3 S$ fordert dagegen 22,78 C, 53,10 N, 3,78 H, 20,34 S.

Es ist nun klar, dass, jemehr der Körper $C_8 N_4 H_4 S_2$ mit dem Körper $C_8 N_3 H_3 S$ vermischt ist, der Gehalt an Kohlenstoff und Schwefel um so niedriger, der Gehalt an Wasserstoff und Stickstoff um so höher erhalten wird, wie diess auch bei den Analysen der Fall ist.

Den Körper β erhält man, wenn man die wässrige Lösung, nachdem sich daraus der Körper α abgeschieden hat, bis beinahe zur Trockne eindampft; beim Erkalten erstarrt dann die Flüssigkeit zu einer Gallerte. Ausser diesem Körper β ist aber in der Flüssigkeit noch vorhanden: Schwefelblausäure, eine ganz geringe Menge Ueberschwefelblausäure und Schwefelcyanammonium, welche dem Körper β hartnäckig anhängen. Die Reinigung von diesen ist mit bedeutendem Verlust verbunden, da der Körper β leicht auflöslich in Wasser und Alkohol ist. Am besten gelingt es, wenn man die gelatinöse Masse zwischen Filtrirpapier sehr stark auspresst; der grösste Theil des Schwefelcyanammoniums und der Schwefelblausäure wird auf diese Weise entfernt, und darauf die gepresste Masse in wenig kochendem Wasser aufgelöst; es bleibt hierbei die geringe Menge Ueberschwefelblausäure ungelöst zurück. Die wässrige Lösung dampft man nun im Wasserbade bis zur Trockne ab, wäscht die trockne Masse auf einem Filter mit etwas kaltem Wasser aus und presst sie, um alle Mutterlauge zu entfernen, nochmals stark zwischen Filtrirpapier, löst sie darauf, um sie von geringen Mengen des Körpers α zu trennen, in einer kleinen Menge Alkohol auf und lässt die Lösung verdunsten. In diesem Zustande stellt der Körper β ein weisses Pulver dar. Er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, die wässrige Lösung röthet nach einiger Zeit Lakmuspapier; sie verhält sich gegen Metallsalze wie die des Körpers α, mit welchem letzteren der Körper β in seinem übrigen Verhalten auch ganz übereinstimmt.

Die Analyse gab:

C	22,69	20	=	1502,40	22,46
N	46,15	18	=	3150,00	47,00
H	3,57	18	=	225,00	3,43
S	27,59	9	=	1810,44	27,02
				6687,84	100,00

Aus der Betrachtung der Formel ergiebt sich, dass der Körper ein Zersetungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist, und zwar ist er entstanden, indem sich 18 At. Ueberschwefelblausäure zerlegten in 16 At. Schwefelkohlenstoff, 13 At. Schwefel und 1 At. des neuen Körpers. (Schluss folgt.)

Digitized by Google

Ueber wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, von H. Rose.

S. 922 des vorigen Jahrganges findet sich eine Abhandlung von Jacquelain über das Sulfamid, worin J. die Arbeit von Rose über wasserfreies schwefelsaures Ammoniak ungenügend findet. J. hat aber dabei nur auf die erste Abhandlung Rose's * Rücksicht genommen und die beiden neuesten (Centralbl. 1839. S. 556 u. 1840. S. 140) gar nicht berücksichtigt. Er würde sonst von mangelnder Uebereinstimmung der Analysen gar nicht gesprochen haben; auch ist von R. ausdrücklich angegeben worden, dass die Analysen mit der reinen Verbindung angestellt sind. Jacquelain meint, dass der wasserfreie schwefelsaure Ammoniak (Sulphatammon Rose's) viel Ammoniakgas condensiren könne und daher der Ammoniakgehalt von R. zu gross gefunden sei. Diese Fähigkeit hat J. offenbar übertrieben. Wenn freies Ammoniak irgendwo vorhanden ist, verräth es sich durch den Geruch, und ein geruchloser Körper kann als frei von unverbundenem Ammoniak angesehen werden. R. bewahrte sein Sulphatammon stets in Ammoniakgas auf, daher roch es beim Herausnehmen nach Ammoniak, dieser Geruch verlor sich aber im Wasserbade vollständig, und eben diese geruchlose Verbindung ist es, an der Rose die Zusammensetzung NH_3, SO_3, und nicht die Jacquelain'sche fand. Das ist auch natürlich, denn Jacquelain hat sein Sulfamid auf ganz andere Art dargestellt, und dasselbe ist von dem Sulphat-Ammon auch in seinen Eigenschaften ganz verschieden. Während nämlich die völlig neutrale wässrige Lösung des Sulphatammons schon in der Kälte mit Barytsalzen schwefelsauren Baryt giebt, erhielt J. aus der, wahrscheinlich sauer reagirenden, Lösung des Sulfamids mit ammoniakalischen Barytlösungen einen eigenthümlichen in Salzsäure löslichen Niederschlag.

Die von Jacquelain zur Bestimmung der Schwefelsäure angewendete Methode ist nach Rose, der sich einer ähnlichen früher bediente, nicht ganz genau; man thut besser, die Verbindung in einer Platinschale in Wasser aufzulösen, Chlorbaryumlösung zuzusetzen, das Ganze vorsichtig zur Trockniss abzurauchen, den Rückstand zu Entfernung des Salmiaks schwach zu glühen, dann mit Salzsäure und Wasser zu übergiessen und den schwefelsauren Baryt abzufiltriren.

Rose hat neuerdings beobachtet, dass Sulphat-Ammon, Jahrelang unter Ausschluss der Luft aufbewahrt, von selbst in Parasulphat-Ammon überzugehen scheint; es giebt dann fast keinen Niederschlag mehr mit Chlorbaryum, wohl aber entsteht bei Ammoniakzusatz der Niederschlag von Jacquelain.

In der letzten Zeit hat sich Rose zu Bereitung grösserer Mengen von Sulphat-Ammon folgender Methode bedient: Die Bereitung geschah nur an vollkommen trocknen Wintertagen, an welchen der Luft

---

* In sehr kurzem Auszuge mitgetheilt im Centralbl. 1835. S. 616.

ausgesetztes Chlorcalcium im Laboratorium nicht feucht wurde und zerfloss. Es wurde in eine ziemlich grosse, vollkommen trockne Flasche wasserfreie Schwefelsäure so geleitet, dass dieselbe einen nur dünnen, möglichst gleichförmigen Ueberzug an den Wänden der Flasche bildete. Die Säure wurde aus einer bedeutenden Menge sehr guter Nordhäuser Schwefelsäure durch höchst gelindes Erhitzen entwickelt. Die Flasche wurde darauf unmittelbar luftdicht mit einem Apparate in Verbindung gebracht, aus welchem höchst langsam trocknes Ammoniakgas entwickelt wurde, während sie sorgfältig mit einer Kältemischung umgeben war. Es wurde eine Gasableitungsröhre zur Fortschaffung des überschüssigen Gases angebracht. Nachdem längere Zeit Ammoniakgas aus der Flasche entwichen war, wurde dieselbe luftdicht verschlossen, und nach mehreren Tagen, oft auch nach mehreren Wochen ebenfalls an einem sehr trocknen Tage geöffnet. Bisweilen war der ammoniakalische Geruch in dieser Zeit verschwunden, wenn ein Theil wasserfreier Säure vom gebildeten Sulphat-Ammon so überdeckt worden war, dass sie nur äusserst langsam Ammoniakgas absorbiren konnte. Es wurde dann von neuem Ammoniakgas hinzugeleitet und diese Operation mehrmals wiederholt. Wenn in dem darauf folgenden Winter die Flasche beim Oeffnen noch einen starken ammoniakalischen Geruch verbreitete und ein Theil der Verbindung längere Zeit der Luft ausgesetzt, eine Auflösung gab, die das Lakmuspapier nicht röthete, so konnte das Sulphat-Ammon für rein angesehen werden. (*Pogg. Annal. LXI. p.* 201—209.)

Untersuchungen über die Constitution der Flachs- und Hanfpflanze, mit Rücksicht auf ihren Anbau, von Kane.

Geht man von der Ansicht aus, dass diejenigen Pflanzenstoffe, welche aus Kohlenstoff und aus Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss der Wasserbildung bestehen, füglich von der Pflanze allein auf Kosten der Kohlensäure und des Wassers aus der Atmosphäre gebildet werden können, während der Stickstoff und die Salze dem Boden (und dem, was man in den Boden gebracht hat) entnommen werden müssen, so entsprechen Flachs und Hanf als Culturpflanzen der Idee sehr wenig, dass die Ernte den Werth des aus dem Boden Genommenen mit Gewinn darstellen soll. Wir benutzen an dem Flachs und Hanf gerade nur die Holzfaser, welche allein auf Kosten der atmosphärischen Nahrung entsteht, und werfen das Uebrige weg, worin das dem Boden Entzogene enthalten ist. Dennoch bedürfen beide Pflanzen zu ihrer Existenz und Entwicklung, also zu möglichster Ausbildung des nutzbaren Theils — der Holzfaser — ziemlich grosse Mengen von Stickstoff und Salzen, die sie, da sie nicht zur Nahrung oder mit andern Worten zur Düngerproduction verwendet werden, dem Boden nicht restituiren. Beide Pflanzen gehören daher zu denen, wel-

Digitized by Google

che den Boden aussaugen und nicht gern angebaut werden. — Kann man nun dagegen auch einwenden, dass, sofern der Verkaufswerth des Flachses und Hanfs nur gross genug ist, darin ein reeller praktischer Nachtheil nicht liegen kann, so führt doch jenes Raisonnement ganz natürlich auf die Idee, ob man nicht auf passende Weise dem Boden den Verlust zu ersetzen im Stande sei, den er durch den Anbau des Flachses und Hanfs erlitten hat. Es zeigt sich nun in der That, dass die verarbeitete Flachs- und Hanffaser reine Holzfaser darstellt, und dass alle Salze und stickstoffige Bestandtheile theils beim Rösten in das Wasser gehen, theils in dem beim Brechen und Hecheln zurückbleibenden Holze bleiben. Könnte man demnach diese Arbeiten ohne Verlust ausführen, so würde man in dem zum Rösten benutzten Wasser und in den holzigen Rückständen dem Boden Alles restituiren, was ihm entzogen worden ist, und eine ununterbrochene Reihe von Ernten mit derselben Quantität von Stickstoff und Salzen erhalten können. Ist nun auch dies nicht erreichbar, so wird doch so viel klar, dass das Röstwasser und die Holzrückstände der passendste und zugleich billigste Dünger für Flachs und Hanf sind, und dass durch ihre Anwendung zu diesem Behuf sich der Anbau beider wichtiger Pflanzen viel billiger stellen müsse. Folgende Analysen dienen als Belege zu diesen Sätzen:

	Hanfstengel bei 100°	Hanfblätter bei 100°	Flachs bei 100°.
C	39,94	40,50	38,72
H	5,06	5,98	7,33
O	48,72	29,70	48,39
N	1,74	1,82	0,56
Asche	4,54	22,00	5,00
	100,00	100,00	100,00

	Asche des Hanfs	Asche des Flachses.
Kali	7,48	9,78
Natron	0,72	9,82
Kalk	42,05	12,33
Magnesia	4,88	7,79
Thonerde	0,37	6,08
Kieselerde	6,75	21,35
Phosphorsäure	3,22	10,84
Schwefelsäure	1,10	2,65
Chlor	1,53	2,41
Kohlensäure	31,90	16,95
	100,00	100,000
Davon in Wasser löslich	8,05	33,90

Digitized by

Das durch Abdampfen des Röstwassers erhaltne, bei 100° getrocknete Extract enthielt:

	Hanf	Flachs.
C	28,28	30,69
H	4,16	4,24
N	3,28	2,24
O	15,08	20,82
Asche in Wasser löslich	29,70	25,20
— — unlöslich	19,50	16,81
	100,00	100,00

Der nach dem Brechen und Hecheln bleibende holzige Rückstand enthält:

	Hanf	Flachs.
C	56,80	50,34
H	6,48	7,33
N	0,43	0,24
O	34,52	40,52
Asche	1,77	1,57
	100,00	100,000

Es ergiebt sich aus diesen Analysen zunächst, dass die Flachs- und Hanfpflanze sehr verschieden constituirt sind. Der Hanf enthält bei weitem mehr Stickstoff und eher einen Ueberschuss an Sauerstoff, während der Flachs überschüssigen Wasserstoff enthält. Der Hanf ist weit reicher an Asche; seine Asche ist durch besonders reichen Gehalt an Kalk und nicht unbedeutende Phosphorsäure ausgezeichnet; die Asche des Flachses enthält besonders viel Alkalien und eine ungewöhnlich grosse Menge von Phosporsäure. Bei beiden ist also das Aussaugen des Bodens genügend erklärt. Wir finden nun in dem Röstwasser fast allen Stickstoff und die löslichen Salze concentrirt wieder, während die erdigen Salze bei den Stengeln bleiben und die gereinigte Hanf- und Flachsfaser wie bekannt die Zusammensetzung der reinen Holzfaser mit einem nur unbedeutenden Aschengehalte hat. (*Lond., Edinb. and Dublin. philos. Mag.* 1844. *Febr. p.* 98 — 104.)

Zusammensetzung der *Tagua*-Nuss oder des vegetabilischen Elfenbeins, von Arth. Connell.

Bekanntlich wird seit einiger Zeit der Eiweisskörper aus den Nüssen einer Palme, *Phytelephas macrocarpa*, unter dem Namen *Vegetable Ivory* (*Ivoire végétal*) aus Columbien (wo die Palme am Ufer des Magdalenenflusses wächst) zu uns gebracht und zu mannichfachen Luxusgegenständen nach Art des Elfenbeins verarbeitet. Die Frucht heist im Vaterlande *Tagua* oder *Cabeza de*

Digitized by Google

negro (Negerhaupt). Sie ist von Tauben- bis Hühnereigrösse, mit einer braunen Oberhaut und einer dünnen äussern Schale versehen, der Eiweisskörper sehr hart, kleinkörnig, äusserst homogen, seine Masse zeigt nach Cooper in dünnen Schichten unter dem Mikroskop keine zellige oder andere Structur, wohl aber einzelne parallele, mit Oel gefüllte Röhren. Spec. Gew. 1,376. Nach einer frühern Analyse von Douglas Maclagan (1841) soll sie 76,5 Holzfaser, 1,5 Eiweiss, 5,5 Gummi mit phosphorsaurem Kalk, 2,5 in Wasser und Alkohol löslichen Bitterstoff, 0,5 Asche und 13,5 Wasser enthalten.

Der Verf. wendete zu seiner Analyse Drehspäne an, welche er von einen Londoner Drechsler erhielt. Dieselben gaben bei Destillation mit Wasser kein flüchtiges, beim Pressen zwischen heissen Platten kein fettes Oel, waren aber leicht brennbar. Man zerrieb sie ganz fein, rieb sie dann mit Wasser zusammen, liess über Nacht stehen, die milchigen Flüssigkeiten absetzen, colirte dann durch dicken Musselin, liess das Filtrat nochmals absetzen, kochte es auf und schied das coagulirte Eiweiss ab. Dieselbe Behandlung wurde nun mit dem Rückstande mit kochendem Wasser wiederholt. Die vom Eiweiss abfiltrirten wässrigen Flüssigkeiten (kalt und warm erhalten), wurden mit Essigsäure versetzt, wodurch eine reichliche Coagulation von Legumin Statt fand. Die von dem Legumincoagulum abfiltrirten Flüssigkeiten gaben beim Verdampfen zur Trockne nur etwas Gummi. Der mit Wasser erschöpfte Rückstand gab an Alkohol etwas fettes, gelbes Oel ab, darauf an Kalilauge nichts und an verdünnte Salzsäure nur Spuren zweier nicht näher zu bestimmenden Substanzen. Stärke wurde durchaus nicht aufgefunden.

Das Wasser wurde durch Erhitzung auf 112° und die Asche durch Einäscherung bestimmt.

Man erhielt also: 81,34 Holzfaser, 9,37 Wasser, 6,73 Gummi, 3,8 Legumin (Pflanzencasein), 0,42 Eiweiss, 0,73 Oel, 0,61 Asche. Die Asche enthielt phosphorsauren Kalk, schwefels. Kali, Chlorkalium, kohlensauren Kalk, etwas Kieselerde, Spuren von Eisen, letztere wohl von den Werkzeugen des Drehers herrührend. (*Lond., Edinb. and Dubl. philos. Mag.* 1844. *Febr. p.* 104—106.)

Kleinere Mittheilungen.

Farbenveränderung des schwefelsauren Chromoxyds. Krüger fällte eine Auflösung von krystallis. Chromkalialaun durch Alkohol; das Salz fiel unverändert nieder und löste sich sogleich mit violetter Farbe in Wasser vollständig auf. Wurde eine Quantität der violetten Lösung bis zum Grünwerden erhitzt und nun mit Alkohol versetzt, so fiel schwefels. Chromoxyd als ölartige, später durch Wasserentziehung fest werdende Flüssigkeit zu Boden. Die alkoholische Flüssigkeit enthielt kein Chrom, aber eine Quantität von Schwefelsäure, welche 4,6—4,4 p. c. des angewendeten Chromalauns, also circa ⅓ der ganzen Schwefelsäure des Salzes betrug. Beim Erhitzen scheidet

Digitized by Google

sich also Schwefelsäure ab. Lässt man die grüne Lösung stehen, so wird allmälig die Schwefelsäure wieder aufgenommen und die Farbe violett, hat man aber die ausgeschiedne Schwefelsäure durch Alkohol weggenommen, so bleibt die Lösung grün und giebt kein krystallisirtes Doppelsalz. Erhitzt man schwefelsaures Chromoxyd so lange, bis die grüne Farbe rosenroth geworden ist, so erhält man ein in Wasser ganz unlösliches basich schwefelsaures Chromoxyd, welches nur noch die Hälfte der Schwefelsäure enthält. (Pogg. *Annal. LXI. p.* 218—219.)

Chromhyperoxyd. Wenn man nach Krüger Chromoxydhydrat unter Zutritt der Luft stark, aber nicht bis zum Glühen erhitzt, so giebt es sein Wasser ab und wird dann braun. Erhitzt man das braune Pulver zum Glühen, so giebt es den absorbirten Sauerstoff wieder ab, besonders heftig im Moment der Feuererscheinung. Es ist dann wieder grün. Erhitzt man Chromoxydhydrat in Kohlensäure oder Stickstoffgas und glüht es, so zeigt sich keine Feuererscheinung, während dieselbe in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas besonders stark ist. — Das Hyperoxyd ist in heisser Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich, in verdünnter Salpetersäure und Aetzkali selbst beim Kochen unlöslich und unveränderlich. (Pogg. *Annal. LXI. p.* 219—220.)

Jodgehalt des Natronsalpeters und der Salpetersäure. Es ist schon mehrmals beobachet worden, dass der Chilisalpeter Jodverbindungen enthalte, und somit auch die daraus dargestellte Salpetersäure jodhaltig werde. Wittstein hat indessen auch Chilisalpeter gefunden, der kein Jod enthielt. Nach Lembert ist das Jod im Chilisalpeter als Jodnatrium und als jodsaures Natron enthalten, wie man sich durch Behandlung mit Alkohol leicht überzeugen kann; in der Salpetersäure findet es sich demnach als Jodwasserstoffsäure und als Jodsäure. Bei Behandlung des Salpeters mit Schwefelsäure entstehen jene beiden Säuren, welche sich gegenseitig in Jod und Wasser zersetzen; das Jod geht theils als solches über, theils wird es wieder zu Jodsäure oxydirt. Fängt man also die ersten Antheile des Destillats besonders auf, so kann man dann eine jodfreie Salpetersäure sammeln, bis die Masse in der Retorte dicker wird, dann erscheint wieder Jod durch Zersetzung der Jodsäure. Die bräunliche jodhaltige Salpetersäure entfärbt sich allmälig beim Stehen durch Oxydation des Jods. Bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure soll die Salpetersäure jodfrei erhalten werden (?). — Wittstein hat sich überzeugt, dass beim Kochen jodhaltiger Salpetersäure das Jod und die Jodwasserstoffsäure mit den ersten Portionen vollständig übergehen (worin sich nach Verdünnung mit Wasser das Jod leicht nachweisen lässt). Man thut diese ersten Portionen weg und rectificirt nun die Säure, jedoch nur so weit, dass der Rückstand noch flüssig bleibt. Im Rückstande lässt sich dann durch Reduction mittels schwefliger Säure u. s. w. die Jodsäure leicht nachweisen. — Ohne Verlust an Salpetersäure lässt sich die jodhaltige Salpetersäure nur durch Behandlung mit salpetersaurem Silber reinigen. (Lembert *J. de Pharm.* 1843. *p.* 201 und Wittstein, *B. Rep. XXXI. p.* 196—201.)

Metamorphose des Aepfelbaumgerbstoffs. Wasser zieht nach Heumann aus dem weingeistigen Extracte der Wurzelrinde des Aepfelbaums einen Gerbstoff aus, der Eisenoxydsalze grün fällt und im Uebrigen fast durchgängig das gewöhnliche Verhalten des Gerbstoffs zeigt. Fällt man ihn aber

Digitized by Google

aus seiner Lösung durch Salzsäure und digerirt den Niederschlag längere Zeit mit der sauren Flüssigkeit, so verwandelt er sich in eine prächtig rothe Substanz, welche in Alkohol mit Karmoisinfarbe, in Wasser nur wenig mit Rosenfarbe, in Aether sehr wenig, in Alkalien mit Karmoisinfarbe reichlich löslich ist, auch in Essigsäure, nicht aber in Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser und durch essigsaures Blei roth gefällt, durch Eisenoxydsalze gelbbraun, durch Leimlösung gar nicht. Die alkalischen Lösungen werden durch Kochsalz vollständig in rothen Flocken gefällt. — Schwefelsäure hat dieselbe Wirkung wie Salzsäure. — Uebrigens giebt auch der vom Wasser ungelöste Antheil des weingeistigen Wurzelrindenextracts mit Salzsäure in der Wärme einen rothen Körper *. (*B. Rep. XXX. p.* 324—327.)

Brasilianisches Wachs. Siegaud beschreibt zwei Arten brasilianischen Pflanzenwachses: 1) *Carnauba*, von einer im nördlichen Brasilien häufigen Palme, deren Blätter damit dünn überzogen sind. Man schneidet die Blätter ab, trocknet sie im Schatten und schmilzt das in gelblichen Schuppen sich ablösende Wachs zusammen. Die ersten Proben dieses etwas brüchigen Wachses sind 1811 nach London gekommen und von Brande analysirt worden **, der sich vergeblich bemühte, dasselbe vollständig zu bleichen. Neuerdings ist man in Rio-Janeiro glücklicher gewesen und das Wachs ist zum Handelsartikel geworden. 2) *Ocuba*, stammt von einem Strauche, welcher in morastigen Gegenden, an den Ufern des Maranhon, in Para, im französischen Guyana wächst; dieser Strauch hat eine Frucht von der Grösse einer Flintenkugel, deren Kern von einer dicken rothfärbenden Haut umgeben ist. Man wäscht die Kerne ab, zerstösst sie und kocht sie mit Wasser, dabei scheidet sich an der Oberfläche ein Wachs ab, welches dem Bienenwachs und dem von Humboldt beschriebenen *Ibucuiba*-Wachse sehr ähnlich ist. Es lässt sich leicht bleichen und wird viel zu Kerzen verarbeitet. 16 Kil. Kerne gaben 3 Kil. Wachs. Die Sträucher sind so häufig in Para, dass man dort den ganzen Januar, Februar und März mit der Ernte der Früchte beschäftigt ist. (*Comptes rendus XVII. p.* 1331—1333.)

Pyrophor aus chromsaurem Bleioxyd. Mengt man nach Anthon einfach chroms. Bleioxyd mit $^1/_4$ — $^1/_3$ seines Gewichts Schwefel, reibt das Gemisch mit etwas Wasser ab und formt daraus kleine Kugeln, die man trocknet und in einem Glasröhrchen glüht, so lange noch Schwefel entweicht, so erhält man ein an der Luft lebhaft unter Entwicklung schwefliger Säure verglühendes Product. Die geglühten Kugeln geben an Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur viel Bleioxyd ab, mit concentrirter Salpetersäure werden sie heller, entwickeln im Sieden salpetrige S., und die Säure enthält dann Chromoxydul und Bleioxyd. Jedenfalls hat sich also durch Einwirkung des Schwefels in der Glühhitze auf das chromsaure Kali Schwefelchrom gebildet. (*B. Rep. XXXI. p.* 358.)

Tabakssurrogat. Von Walchner in Nürnberg ist dazu der in unserm Klima sehr gut gedeihende *Anisodus luridus Link* (*Nicandra anomala*; *Whitleya*

---

* Sollte dabei nicht das Phlorrhizin der Aepfelbaumwurzelrinde im Spiele sein? D. Red.

** Vergl. Gmelin's *Handbuch Bd. II. S.* 502.

Digitized by Google

Sweet.) empfohlen worden. Diese Pflanze ist ein grosses schönes Gewächs mit grossen Blumen von braunrother Farbe. Bei ENDLICHER steht sie zwischen *Hyoscyamus* und *Scopolia* in der *Tribus Hyoscyameae* der Solaneen. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 176.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Pharmaceutisches Institut in Bonn.

Um Ostern und Michael kann die Aufnahme neuer Mitglieder Statt finden. Junge Leute, die sich eine gründliche pharmaceutische Bildung erwerben wollen, belieben sich in portofreien Briefen zu wenden an den

Bonn, im Januar 1844. **Vorstand,**
Dr. *Clamor Marquart.*

Anzeige.

Vollständige Apparate zur Prüfung der Pottasche, des Braunsteins und Essigs nach FRESENIUS und WILL, Alkalimeter nach DECROIZELLES, Chlorimeter nach OTTO und chlorimetrische Apparate nach GAY-LUSSAC u. s. w. sind zu haben bei

Eduard Gressler zu Erfurt.

Im Verlage bei **Leopold Voss** in **Leipzig** erschienen:

Icones histologiae pathologicae.

Erläuterungstafeln
zur pathologischen Histologie
mit vorzüglicher Rücksicht auf sein Handbuch der pathologischen Anatomie,
herausgegeben
von **Julius Vogel.**

26 Kupfertafeln mit 291 Figuren, wovon 270 nach der Natur gezeichnet sind.
Fol. 1843. 8 Rthl.

Zu Besetzung vacanter Gehülfenstellen pro Termin **Ostern** werden noch einige disponibele Herren Pharmaceuten gesucht.

Erfurt, im März 1844.

Eduard Gressler.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

10. April 1844. № 15.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Jodsäure und ihre Salze, von Millon. — Ueber die Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure in der Hitze, von Völckel. (Schluss.) — Ueber die Bestandtheile des Tabaksrauchs, besonders das Nicotin darin, von Melsens.

II. MITTH. Krystallinische Substanz der *Convallaria multiflora*. — *Herba Sideritidis*. — Wirkung der Essigsäure auf Zucker und Stärkmehl. — Zwei neue Doppelsalze der Arsensäure. — Bleizucker gegen Muttermäler. — Darstellung des schwefels. Kupferoxyds im Kleinen. — Zersetzung der Thonerdesalze durch Zink.

Ueber die Jodsäure und ihre Salze, von Millon.

Darstellung der Jodsäure. Nach sorgfältiger Prüfung aller andern Methoden ist der Verf. endlich bei folgender Methode stehen geblieben. Vor allen Dingen muss man sich reines Jod verschaffen. Selbst vollständig flüchtiges und in Alkohol lösliches Jod enthält nämlich immer noch ziemlich viel Eisen, das man ihm durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure nur unvollständig entziehen kann; wohl aber wird das Eisen vollständig ausgefällt, wenn man durch das in seinem 15—20fachen Gewichte Wasser suspendirte Jod einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Das reinste Jod wird erhalten, wenn man eine Auflösung von Jodkalium mit Chlorgas behandelt, bis das anfänglich ausgeschiedene Jod wieder aufgelöst ist, und dann die Lösung in eine andere Jodkaliumlösung giesst, welche wenigstens 3 mal so viel Jodkalium enthält. Das Jod fällt nieder und braucht nur abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet zu werden. — 50 Gr. reinen Jods werden nun mit 75 Gr. chlors. Kali, 400 Gr. Wasser u. 1 Gr. Salpetersäure in einem Ballon gekocht, bis sich reichlich Chlor zu entwickeln beginnt, dann vom Feuer genommen und, wenn das Jod vollständig verschwunden (d. h. in Jodsäure übergegangen ist), mit einer Auflösung von 90 Gr. salpeters. Baryt versetzt, der jodsaure Baryt durch Decantation 2 – 3 mal ausgewaschen und abfiltrirt. Man kocht ihn darauf mit 40 Gr. Schwefelsäure und 150 Gr. Wasser ½ Stunde lang, filtrirt, raucht ab und lässt krystallisiren. Da

Digitized by Google

man, um den jodsauren Baryt vollständig zu zersetzen, stets Schwefelsäure in einigem Ueberschuss anwenden muss, so enthält die krystallinische Jodsäure in der Regel etwas Schwefelsäure; man löst sie deshalb wieder auf, kocht sie mit einer kleinen Menge jods. Baryts, dampft das Filtrat zur Trockne ab und erhitzt einige Stunden vorsichtig, bis keine weissen Dämpfe mehr entweichen (um die aus dem Fällungsmittel aufgenommene Salpetersäure zu entfernen), worauf man wieder auflöst und nochmals concentrirt. Dabei erhält man aber keine deutlichen Krystalle mehr, sondern nur krystallinische Krusten. Schon Sérullas bemerkte, dass die reine Jodsäure schlechter krystallisire.

Hydrate der Jodsäure. Man ist bis jetzt noch nicht ganz einig darüber, ob die feste Jodsäure ein Hydrat (Berzelius), oder wasserfrei (Mitscherlich, Rammelsberg) sei. Nach dem Verfasser giebt sie zwei verschiedne Hydrate, kann aber auch wasserfrei bestehen. Die mit wässrigen Lösungen krystallisirte Jodsäure ist = IO_5, HO ($3IO_5$, 3HO), in allen Verhältnissen in Wasser, auch in Alkohol löslich. Bei längerer Erwärmung auf 30—40° in trockner Luft oder schneller bei 130° verliert sie $^2/_3$ ihres Wassers, desgleichen durch Behandlung mit absolutem Alkohol oder mit Alkohol und Schwefelsäure. Sie wird dann $3IO_5$, HO, ist noch in Wasser löslich — worin sie sogleich in das erste Hydrat übergeht — in Alkohol unlöslich. Beide Hydrate geben bei 170° ihr Wasser ganz ab und werden zu wasserfreier Säure, welche durch Wasser und Weingeist von 35° B wieder in das erste Hydrat übergeführt wird.

Wenn man eine syrupsdicke Lösung reiner Jodsäure bei + 10—35° erkalten lässt, so erhält man eine mattweisse krystallinische Masse (bei Gegenwart fremder Säuren schöne Krystalle), welche unter einer Glocke über Schwefelsäure bei + 15° sich nicht verändert. Diese Masse verlor im Metallbade in 4 Versuchen 5,43; 5,87; 5,17; 5,68 p. c. Wasser; die Formel IO_5, HO fordert 5,13. Die vollständige Entwässerung findet erst bei 170° Statt. Die entwässerte Säure zersetzt sich dann, wenn alle organische Substanz ausgeschlossen ist, erst weit über dem Siedpunkte des Quecksilbers. Da die völlige Ausschliessung alles Staubes aber sehr schwer ist, so tritt eine kleine Zersetzung immer schon zeitiger ein und die Entwässerungsversuche geben daher stets einen etwas zu grossen Wassergehalt. — Lässt man die Säure sich nicht über 130° erwärmen, oder auch nur bei + 40° über Schwefelsäure längere Zeit stehen, so verliert sie nur 3,59—3,88 p. c. $^2/_3$ At. sind = 3,42.

Man brachte krystallinische Jodsäure in eine etwa 30 Centim. lange Röhre, darüber eine Schicht mit Schwefelsäure getränkten Asbest, dann etwas trocknen Asbest und endlich eine Schicht frisch geglühten Aetzkalk. Erhitzte man nun die Jodsäure bis zur Zersetzung, so wurde natürlich das Sauerstoffgas allein entwickelt, Wasser und Jod blieben bei der Schwefelsäure und dem Kalk zurück. Der Sauerstoffverlust war in 2 Versuchen 22,57—22,38; die Formel IO_5, HO fordert 22,81. Wurde die bei 130° getrocknete Säure auf gleiche

Digitized by Google

Art behandelt, so betrug der Verlust 23,42 p. c.; die Formel $3\,IO_5, HO$ fordert 23,63.

Die Säure IO_5, HO ist in Weingeist von 35° ziemlich leicht löslich, auch die wasserfreie Säure, fast gar nicht die bei 130° getrocknete. Wird die weingeistige Lösung des Hydrats oder der wasserfreien Säure vorsichtig mit etwas Schwefelsäure versetzt und dann zum Kochen erhitzt, so erhält man eine Abscheidung weisser glänzender Schüppchen, welche in ihrer Zusammensetzung mit der bei 130° getrockneten Säure übereinkommen. Lässt man die Lösung wasserfreier Jodsäure in Weingeist ohne weiteres krystallisiren, so krystallisirt IO_5, HO heraus. — Absoluter Alkohol löst die Jodsäure in keinem Falle und entzieht dem ersten Hydrate $^2/_3$ seines Wassers.

Jodsaure Salze: Jodsaures Kali: a) neutrales; durch Sättigung der Jodsäure in der Kälte mit ätzenden und kohlensauren Alkalien; ist wasserfrei; verliert beim Erhitzen in einer mit Asbest erfüllten Röhre 22,46; 22,49; 22,47 p. c. Die Formel IO_5, KO fordert 22,48.

b) Zweifach saures: durch Vereinigung der Bestandtheile in den aequivalenten Verhältnissen und Krystallisation erhalten. Hält bei 130° noch 1 At. Wasser zurück, verliert es aber bei 150°. Der Wasserverlust beträgt 2,3 p. c.; beim Glühen bleiben 57,37—57,57 Jodkalium zurück. Die Formel $IO_5, KO + IO_5, HO$ fordert 2,31 Wasser und 57,48 Jodkalium.

c) Dreifach saures: durch Behandlung des vorigen Salzes mit einem Ueberschusse von Jodsäure erhalten. Dieses Salz beginnt bei 170° Wasser zu verlieren, es verliert 2,73—2,71 p. c.; darauf tritt ein Stillstand und bei 240° ein neuer Wasserverlust von 0,55—0,63 p. c. ein; die Formel $3\,IO_5, KO, 2\,HO$ fordert im Ganzen 3,19 p. c. Wasser (in vier Versuchen war der Totalverlust 3,27; 3,28; 3,34; 3,12). Bei 170° gehen $^5/_6$ des Wassers fort; so dass also das Salz als $IO_5, KO + IO_5, HO + IO_5, HO$ angesehen werden kann, d. h. als eine Verbindung von zweifach jods. Kali mit Jodsäurehydrat, in welcher bei 170° das zweifach jodsaure Salz alles Wasser verliert, das dritte Jodsäureatom aber nur zu $IO_5, {}^1/_3\,HO$ wird. — Erhitzt man dieses Salz wie die freie Jodsäure (s. oben), so beträgt der Sauerstoffverlust 22,55—22,47 p. c.; die Rechnung fordert 22,68.

d) Basisches. Das von Gay-Lussac angegebene krystallisirbare basische Salz konnte der Verf. nicht darstellen. Aus einer Lösung von 1 Aeq. Jodsäure und 2 Aeq. Kali krystallisirt das neutrale Salz, selbst bei noch grösserem Kaliüberschuss wird nur ein Salz erhalten, das beim Erhitzen 22,34 p. c. Sauerstoff verliert.

e) Jodsäure u. schwefels. Kali. Diese von Sérullas dargestellte Verbindung ist $= SO_3, KO + IO_5, HO$. In der Hitze verliert sie erst 2,28—2,5 p. c. Wasser ($^2/_3$ Atom = 2,28) und dann geht mit dem letzten Drittel Wasser zugleich die zersetzte Jodsäure fort, und man erhält einen Rückstand von 22,92—23,10 p. c. reinem schwefels. Kali; die Rechnung fordert 23,23. Das Jodsäurehydrat giebt also auch in dieser Verbindung zuerst nur $^2/_3$ seines Wassers

Digitized by

ab. Dieser Verbindung analog sind die von Jacquelain dargestellten Verbindungen des doppeltschwefelsauren Kalis mit Salpetersäurehydrat und Phosphorsäurehydrat.

f) Jodsaures Kali u. Chlorkalium. Diese ebenfalls von Sérullas entdeckte Verbindung ist = $ClK + IO_5,KO + IO_5HO$. Man kann aus derselben das Wasser nicht ohne gleichzeitige Entwicklung von Chorjod austreiben. Bei 260° geschieht die vollständige Zersetzung. Verwandelt man das Salz in schwefels. Kali, so erhält man 37,47—37,57 p. c.; die Rechnung fordert 37,67.

Jodsaures Silberoxyd, sowohl durch Fällung von salpeters. Silber mit Jodsäure, als mit jods. Kali erhalten, ist weiss und bleibt es auch in nicht zu starkem Lichte; es hält bis 200° hartnäckig etwas hygroskopisches Wasser zurück. Beim Erhitzen verliert es 17,05—17,03—17,06 p. c.; die Formel IO_5, AgO fordert 16,99. Da die Rechnung mit Anwendung des Aequivalents 1579,5 für Jod angestellt ist, kann das jodsaure Silber als Beweis für die Richtigkeit dieses Aequivalents dienen.

Jodsaurer Kalk. Versetzt man Chlorcalcium oder salpeters. Kalk mit Jodsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine sehr glänzende Krystalle aus, welche in kochendem Wasser löslich genug sind, um umkrystallisirt werden zu können. Das Salz enthält etwas hygroskopisches Wasser, das man durch Fliesspapier wegnehmen kann; es effloreseirt langsam in trockner Luft, bei 60° giebt es bereits Wasser ab, bei 100° noch mehr, aber der letzte Antheil geht erst bei 190° weg. Durch Schwefelsäure zersetzt giebt das entwässerte Salz 14,35—14,44 p. c. Kalk (Rechnung 14,4). Der Totalverlust des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes beträgt 22,4—22,62 p. c., und das wasserhaltige Salz giebt 11,15 p. c. Kalk; die Formel $CaO, IO_5, 6HO$ fordert 21,74 Wasser und 11,27 Kalk. Bei 100° wurde nur 18,56—18,28 p. c. Wasser abgegeben (5 Aeq. = 18,11). In einer andern Versuchsreihe war der Totalwasserverlust 21,47; 21,49; 21,43 p. c., der Verlust bei 100° 17,71—17,72 p. c. — Es ist also das krystallisirte Salz = $IO_5, CaO, 6HO$; das Salz bei 100° IO_5, KO, HO; bei 190° CaO, IO_5. Wir begegnen auch in andern Kalksalzen häufig diesem hartnäckig anhängenden Wasseratome. Der Verfasser kommt, unterstützt durch die bekannte Isomorphie zwischen NaO und CaO, HO, und die bekannte Verschiedenheit des wasserfreien und wasserhaltigen schwefels. Kalks auf die Idee, dass CaO und CaO, HO als zwei verschiedne Basen anzusehen sind, die ganz verschiedne Salze geben, wobei es nicht nothwendig ist, dass eine Säure sich mit beiden zu verbinden fähig sei. Das Chlorcalcium mit 2 Aeq. Wasser gehört zur Reihe CaO, HO, denn $(CaO, HO)\,ClH$ ist = $CaCl, 2HO$; das Calciumoxydchlorür lässt sich durch $(CaO, HO)\,ClH + 3\,CaO, HO$ geben; der citronens. Kalk ist = $\overline{Ci}, 3\,(CaO, HO) + HO$.

Jodsaurer Baryt wird nur dann erhalten, wenn man Barytwasser in einen grossen Ueberschuss von Jodsäure giesst und kocht; er schlägt sich als weisses krystallinisches Pulver nieder; gut ausge-

Digitized by Google

waschen und getrocknet verliert der jodsaure Baryt bis 130° 3,36—3,43 Wasser und giebt 30,38—30,42 Baryt; die Formel BaO, IO_5, HO fordert 3,57 Wasser und 30,36 Baryt.

Kocht man bei der Darstellung das Salz nicht mit einem Ueberschuss von Jodsäure, oder fällt man es aus salpeters. Baryt oder Chlorbaryum, so hält es 1½—2 p. c. überschüssigen Baryt oder überschüssiges Barytsalz zurück, die man durch Waschen auf keine Weise entfernen kann. Aehnlich verhält sich schwefels. Baryt nach Mitscherlich, wenn er aus salpetersaurem Baryt gefällt wird. Ein aus salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum gefällter jodsaurer Baryt giebt demnach auch stets eine Jodsäure, welche etwas Salpetersäure oder Chlor zurückhält.

Jodsaurer Strontian wird aus löslichen Strontiansalzen leicht durch Jodsäure gefällt. Das Salz giebt über 100° 3,88 p. c. Wasser und enthält 22,49—22,51 p. c. Strontian; die Formel IO_5, SrO, HO fordert 3,93 Wasser und 22,80 Strontian.

Jodsaures Natron, das löslichste aller jodsauren Salze, wird erhalten wie neutrales jods. Kali. Es zeigt einen sehr verschiednen Wassergehalt, je nach der Temperatur, bei der es sich bildet. Das bei 70° und darüber entstandne Salz ist wasserfrei. Lässt man alle übrigen wasserhaltigen Formen des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen, so geben sie alles Wasser bis auf 2 Aeq. ab, denn ein so getrocknetes Salz enthält noch 8,30—8,39 Wasser und 15,58 Natron (Rechnung nach $IO_5, NaO, 2HO$ 8,31 Wasser und 15,79 Natron). Lässt man das Salz bei + 10° krystallisiren und erhält dann die Mutterlauge auf 0°, so erhält man ein Salz, welches, kurze Zeit auf Fliesspapier gelegt und dann unter einer durch Wasser von 0° gesperrten Glocke aufbewahrt, 42,15—42,07 p. c. Wasser enthält; 16 At. sind = 42,15. Beim Aufbewahren verliert dieses Salz bei 0° allmälig Wasser, bis es nur noch 35,54—35,65 p. c. (12 At. = 35,36) enthält. Erwärmt man, aber immer noch in einer feuchten Atmosphäre, auf 10—15°, so enthält das Salz nach einigen Tagen nur noch 31,44—31,51 p. c. Wasser (10 At. = 31,28). Letzteres Salz krystallisirt zuweilen aus den Lösungen bei + 6—8°. Lässt man bei + 20° krystallisiren, so schiessen anfangs, so lange die Flüssigkeit noch concentrirt ist, meist schöne Octaeder an, welche 20,55—21,4 p. c. Wasser enthalten (6 At. = 21,45), später erscheinen Nadeln mit 15,16—15,4 p. c. Wasser (4 At. = 15,4) und zuletzt endlich kleine seidenartige Büschelchen des Salzes mit 2 At. Wasser (Versuch 8,08—8,31; Rechnung 8,31). — Wahrscheinlich haben diese verschiednen Hydrate auch eine verschiedne Löslichkeit in Wasser.

Auch beim Natron gelang es nicht ein basisches Salz zu erhalten, selbst bei grossem Natronüberschuss krystallisirt stets das neutrale Salz.

Jodsaure Magnesia. Kohlensaure und gebrannte Magnesia lösen sich in Jodsäure auf, und bei Concentration der Lösung krystallisirt das neutrale Salz. Dasselbe verliert über Schwefelsäure kein

Digitized by Google

Wasser, in der Wärme aber giebt es 15,95—16,12—16,16 p. c. Wasser ab, und es enthält 10,71—10,73 p. c. Magnesia (die Formel $IO_5, MgO, 4HO$ fordert 16,14 Wasser und 11,07 Magnesia). Von diesen 4 At. Wasser werden $3^5/_6$ zwischen 100 und 150° leicht abgegeben, aber das letzte $^1/_6$ entweicht erst bei 210—220°. (Es gehen bei 210—220° noch 0,66 p. c. Wasser fort.) Dieses Verhalten ist dem des dreifach jods. Kalis sehr ähnlich, und es scheint also, dass in der Hitze sich gleichsam 3 At. Magnesia zu einem einzigen At. einer neuen Base vereinigen und dadurch ein dreifach jods. Salz dieser neuen Basis entsteht. Die auf 250° erhitzte jods. Magnesia ist ausserordentlich schwerlöslich geworden. Der Verfasser glaubt hiernach in dem Magnesiasalze mit 4 At. Wasser (und im Chlorür mit 5 At.) eine Basis $MgO, 4HO$ (analog der beim Kalk angenommenen Basis CaO, HO) annehmen zu können, während in den wasserfreien Salzen die Basis durch $3MgO$ dargestellt werden könnte. — Einmal erhielt der Verf. durch Kochen von Jodsäure mit Magnesia im Ueberschuss ein Salz mit 6 At. Wasser, von denen 2 leicht durch Efflorescenz entwichen.

Jodsaures Kupferoxyd. Dieses Salz besteht unter sehr verschiednen Formen, wie denn Graham etwas Aehnliches beim oxalsauren Kupferoxyd beobachtet hat. Der Verf. hat vier deutlich verschiedne Arten des jodsauren Kupferoxyds untersucht.

Erste Form: Aus löslichen Kupfersalzen fällt Jodsäure einen bläulichweissen voluminösen Niederschlag, der sich beim Umschütteln oder bei Wasserzusatz wieder auflöst. Lässt man ihn aber stehen oder erwärmt, so wird er dichter, dunkler, körnig und unlöslich, die überstehende Flüssigkeit trübt sich ebenfalls und setzt eine neue Menge der unlöslichen körnigen Verbindung ab. Während die unlösliche Verbindung ohne Veränderug ausgewaschen und getrocknet werden kann, lässt sich die rasch zwischen Fliesspapier ausgepresste lösliche Form nur einige Minuten ohne die angegebene Umänderung erhalten. Diese erste Form des jods. Kupferoxds, jedenfalls wasserreicher als die unlösliche, lässt sich also nicht analysiren. Fällt man Kupferoxyd durch Aetzkali bei 0° und wäscht es bei 0° aus, so löst es sich in der Kälte gut in Jodsäure auf, aber die Lösung trübt sich bald und setzt ein unlösliches Salz ab. — Ein ähnliches Verhältniss wie hier mag wohl überall da Statt finden, wo sich Niederschläge sehr langsam bilden; es giebt wahrscheinlich in allen diesen Fällen eine lösliche und eine unlösliche Form. Der Unterschied beider kann im Wassergehalte, aber auch in einer Modification der Basis liegen.

Zweite Form: Das auf die eben angegebene Art durch Umänderung des löslichen entstehende unlösliche Salz hält immer noch einige p. c. von dem angewendeten Kupfersalze zurück; man erhält es unmittelbar und rein, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes umgekehrt in Jodsäure giesst, oder wenn man kohlens. Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat, beide frisch gefällt, bei 15—20°, mit Jodsäure behandelt. Das reine Salz enthält 1 At. Wasser, welches es erst bei 240° abgiebt; der Wasserverlust beträgt 4,32—4,54 p. c.; das entwässerte

Digitized by Google

Salz enthält 19,3 p. c. Kupferoxyd; die Formel IO_5, CuO, HO fordert 19,22 CuO und 4,16 HO. — Die etwa zurückgehaltne Schwefelsäure bestimmt man leicht, wenn man das Salz durch concentrirte Salzsäure zerstört, dann, sobald Chlor sich entwickelt, die Flüssigkeit verdünnt, Zink hineinstellt, und endlich nach vollständiger Zerstörung die Schwefelsäure durch salpeters. Baryt ausfällt. — Das Salz ist hellblau, bei Eisengehalt grün. Die Basis desselben ist wohl CuO, HO.

Dritte Form: Kupferoxyd, welches durch langes Auswaschen, 15—24stündiges Aufbewahren oder auch Kochen mit Wasser schwarz geworden ist, wird von Jodsäure in ein grünlichgraues Pulver verwandelt, welches sich nicht weiter verändert. Dieses Pulver ist ein Salz, welches erst bei 270—280° einen Wasserverlust von 3,19—3,37 p. c. erfährt ($^2/_3$ Atom = 2,83). Das entwässerte Salz enthält 19,22—19,32 p. c. Kupferoxyd. Der Verf. betrachtet dieses Salz als ein Salz der Basis 3 CuO, und dann ist es dem dreifach jods. Kali analog — IO_5, 3 CuO + 2IO_5, HO.

Vierte Form: Kupferoxyd, welches mehrere Stunden zum Glühen erhitzt ist, scheint sich durch Uebergiessen mit Jodsäure nicht zu verändern, in der That entsteht aber ein Salz von schwarzer Farbe, welches sich gut auswaschen lässt. Dieses Salz giebt bei 270—280° 2,58—2,61 p. c. Wasser und enthält 29,7—31,22 p. c. Kupferoxyd. Die Formel IO_5, 6 CuO + 2IO_5, HO, worin eine Basis 6 CuO angenommen wird, fordert 31,49 CuO und 2,38 HO. Kocht man das Salz längere Zeit mit der Jodsäure, so geht es in das graue Salz der dritten Form über.

Jodsaures Ammoniak: Das neutrale Salz verliert fortwährend Ammoniak; das saure detonirt bei 170° ohne vorher Wasser verloren zu haben. Jodsaures Eisen ist auch nur von vorübergehender Existenz.

Der Verf. betrachtet diese Arbeit als einen Beitrag zu einer der Graham'schen Bearbeitungsweise der Salze zur Seite und gewissermassen gegenüberstehenden Behandlungsart. Während nämlich Graham Alles auf die verschiednen Zustände der Säuren zurückführt, finden sich hier die wichtigsten Beispiele für den Einfluss, welche verschiedene Zustände der Basen auf die Constitution der Salze haben können. Der Verf. wird sich mit weiteren Untersuchungen in dieser Richtung beschäftigen. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. IX.* 1843. *Dec. p.* 400—431.)

Ueber die Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure in der Hitze, von Völckel.

(Schluss.)

C. Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 180° bis 200° C.

Erhitzt man Ueberschwefelblausäure bis auf 200° C., so erhält man im Allgemeinen dieselben flüchtigen Zersetzungsproducte, wie bei

Digitized by Google

170° bis 180° C., die Menge des Schwefelkohlenstoffs ist etwas grösser, ausserdem entweicht hier manchmal eine geringe Menge Schwefelwasserstoff. Die in der Retorte zurückbleibende Masse besitzt ein braunes Aussehen, sie ist zum Theil geschmolzen und enthält, wenn die Temperatur anhaltend war, keine unzersetzte Ueberschwefelblausäure mehr. Kocht man die pulverisirte Masse mit einer grossen Menge Wasser aus, so erhält man manchmal eine farblose, manchmal auch eine gelblichbraun gefärbte Flüssigkeit. Im ersteren Falle scheidet sich beim Erkalten eine geringe Menge eines weissen, im letztern Falle eines gefärbten Körpers ab; die Flüssigkeit reagirt sauer, von etwas freier Schwefelblausäure herrührend; sie enthält eine geringe Menge Schwefelcyanammonium und liefert beim Abdampfen noch einige weisse Körper, die weiter unten näher betrachtet werden sollen.

Uebergiesst man den in Wasser unlöslichen Rückstand mit verdünntem Kali, so löst er sich darin zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur mit gelbbrauner Farbe auf, aus welcher Lösung sich auf Zusatz von verdünnten Säuren eine Substanz in gelbbraunen voluminösen Flocken abscheidet.

Der in verdünntem Kali bei gewöhnlicher Temperatur unlösliche Rückstand besteht aus Schwefel und einem in verdünntem kochenden Kali auflöslichen Körper (*Leucēnsulfid*). Bei dem Kochen mit verdünntem Kali löst sich aber zugleich Schwefel auf, man erhält eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die auf Zusatz von verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt und einen weissen Niederschlag giebt, der aus Schwefel und dem neuen Körper besteht. Um den Schwefel davon zu trennen, kocht man den etwas ausgewaschenen Niederschlag mit neutralem schwefligsaurem Natron; der Schwefel löst sich in dem fein zertheilten Zustande, worin er sich befindet, sehr leicht unter Bildung von unterschwefligsaurem Natron auf, der andere Körper bleibt als eine voluminöse schmutziggraue Masse zurück. Dieser Körper entsteht in viel grösserer Menge, wenn man Ueberschwefelblausäure bis auf 225° C. erhitzt. Er ist $= C_6 N_4 H_3 S_2$.

Die in verdünntem Kali bei gewöhnlicher Temperatur auflösliche gelbbraune Substanz ist ein Gemenge von mehreren, von denen einige in kochendem Ammoniak auflöslich, andere unlöslich sind. Diese beiden Bestandtheile, der in Ammoniak auflösliche sowohl, als der darin unlösliche, gaben bei den Analysen, die von diesen, von verschiedenen Darstellungen herrührend, gemacht wurden, bedeutende Abweichungen, so dass man annehmen muss, diese seien wieder Gemengtheile.

a) In Ammoniak auflöslicher Bestandtheil:

C	24,10	24,98	
N	44,46		
H	2,75	3,02	
S	28,69		23,21
	100,00		

Digitized by Google

Aus der Vergleichung der Zahlen der ersten Analyse ergiebt sich, dass dieser Körper ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist, wahrscheinlich aber zunächst des Phaiēnsulfids, mit welchem er auch in seinem übrigen Verhalten ganz übereinstimmt.

b) In Ammoniak unlöslicher Theil. Dieser Körper zeigt in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem gleichfalls in Ammoniak unlöslichen Xuthēnsulfid.

C	24,57	23,43
N	51,54	
H	3,32	2,97
S	20,57	
	100,00	

Auch diese Zahlen sind so abweichend unter einander, dass diese Substanz offenbar ein Gemenge ist. Es ist dieselbe sehr wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Xuthēnsulfids.

Bereits oben wurde angegeben, dass sich beim Erkalten der wässrigen Flüssigkeit manchmal ein weisser, manchmal ein gefärbter Körper absetzt; im letztern Falle ist es ein Gemenge des erstern mit einer geringen Menge eines gelbbraunen, von dem der letztere durch Behandeln mit Ammoniak, worin er auflöslich ist, getrennt werden kann. Beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung bleibt er in Gestalt eines gelblichbraunen Körpers zurück. Diese beiden Körper wurden aber in so geringer Menge erhalten, dass sie nicht weiter untersucht werden konnten.

Beim starken Abdampfen der wässrigen Flüssigkeit scheidet sich nach dem Erkalten ein weisser Körper pulverförmig ab; beim weitern Abdampfen der davon getrennten Flüssigkeit bis beinahe zur Trockne gelatinirt die Flüssigkeit nach dem Erkalten. Wir wollen den ersten Körper mit γ, den zweiten mit δ bezeichnen.

Der Körper γ wurde, um anhängende kleine Mengen von Schwefelblausäure, Schwefelcyanammonium und dem Körper δ zu entfernen, mit geringen Mengen kochenden Alkohols behandelt, worin er schwer löslich ist, die andern dagegen leicht löslich sind. Er stellt in diesem Zustande ein weisses, nicht krystallinisches Pulver dar, ist in Wasser ziemlich leicht, in Weingeist schwer löslich. Die wässrige Lösung röthet nach einiger Zeit Lakmuspapier; sie giebt mit folgenden Metalllösungen Niederschläge: mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen gelblichweissen Niederschlag; mit schwefelsaurem Zinkoxyd dagegen keinen Niederschlag. Beim Erhitzen schmilzt er, zersetzt sich darauf unter Entwicklung von Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, in einen graugelben Körper, der in starker Glühhitze unter Entwicklung von Cyan verschwindet. Er besteht aus:

Digitized by Google

C	23,85	21	=	1577,52	24,14
N	53,27	20	=	3500,00	53,54
H	4,24	20	=	250,00	3,87
S	18,66	6	=	1206,96	18,45
				6534,48	100,00

Es is nicht wahrscheinlich, dass dieser Körper mit dem so hohen Atomengewicht ein einfacher sei. Aus der Betrachtung der Formel ergiebt sich jedoch, dass derselbe ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist, und zwar entstanden, indem sich 20 At. Ueberschwefelblausäure zerlegten in: 1 At. dieses Körpers, 19 At. Schwefelkohlenstoff und 16 At. Schwefel.

Was den Körper δ betrifft, der beim Erkalten der sehr concentrirten Lösung als eine gelatinöse Masse sich abscheidet, so wurde derselbe, um ihn von dem Schwefelcyanammonium und Schwefelblausäure zu trennen, stark zwischen Filtrirpapier gepresst; darauf, um ihn von kleinen Mengen des Körpers γ zu trennen, in wenig kochendem Alkohol gelöst, und diese Lösung im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft, die trockne Masse mit etwas Wasser ausgewaschen und nochmals, um alle Mutterlauge zu entfernen, zwischen Filtrirpapier stark gepresst. Der Körper δ ist in diesem Zustande ein weisses Pulver, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, und stimmt in seinem übrigen Verhalten ganz mit den Körpern β und γ überein. Er besteht aus:

C	24,36	10	=	751,20	24,69
N	51,85	9	=	1575,00	51,80
H	4,06	9	=	112,50	3,68
S	19,73	3	=	603,48	19,83
				3042,18	100,00

Vergleichen wir die Formel dieses Körpers mit der von β, so finden wir eine grosse Aehnlichkeit zwischen beiden; sie unterscheiden sich nämlich nur durch den Gehalt an Schwefel von einander. Hieraus folgt, dass der Körper δ aus dem Körper β entsanden ist, indem dieser in höherer Temperatur blos Schwefel abgegeben hat; ferner wird es wahrscheinlich, dass der Körper β entweder ein Gemisch, oder auch eine chemische Verbindung zweier einfacher Körper ist, nämlich $C_{12} N_9 H_8 S_5 + HS$ und $C_{10} N_9 H_8 S_2 + HS$.

Es sind diess demnach verschiedene Schwefelverbindungen eines und desselben Radicals $C_{10} N_9 H_8$.

D. Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 225° C.

Bei den folgenden Versuchen wurde, um die Zersetzungsproducte in einer einfacheren Anzahl, besonders um so wenig als möglich Zersetzungsproducte vom Phaiën- und Xuthënsulfid zu erhalten, die Ueber-

Digitized by Google

schwefelblausäure sehr rasch bis zur Temperatur von 225° C. erhitzt, und diese Temperatur längere Zeit constant erhalten.

Es entstehen hierbei wieder dieselben flüchtigen Zersetzungsproducte, Schwefelkohlenstoff, Schwefelblausäure, Blausäure, so wie ganz geringe Mengen von Schwefelwasserstoff. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse ist zusammengebacken und besitzt eine bräunlichgelbe Farbe.

Kocht man dieselbe mit Wasser, so erhält man eine klare Lösung, woraus sich nach dem Erkalten eine kleine Menge eines weissen Körpers abscheidet, der wegen seiner geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte. Beim Abdampfen der davon getrennten Flüssigkeit, bis auf ein kleines Volumen, scheidet sich beim Erkalten ein weisser und pulverförmiger Körper ab; dieser wurde von dem anhängenden Schwefelcyanammonium und der Schwefelblausäure wie die früheren, in Wasser leicht löslichen Körper getrennt.

Der in Wasser nach mehrmaligem Auskochen nicht lösliche Rückstand wurde in der Kälte mit verdünntem Kali übergossen; es löste sich darin eine geringe Menge eines gelbbraunen Körpers auf, der auf Zusatz von Säuren in gelben Flocken sich absetzte. Derselbe ist ein Zersetzungsproduct des Phaiën- und Xuthënsulfids, wurde aber seiner geringen Menge wegen nicht untersucht.

Der in verdünntem Kali nicht lösliche Rückstand wurde nun mit kochender, etwas concentrirterer Kalilösung behandelt. Er löst sich darin, wenn das Kali im Ueberschuss vorhanden war, vollständig mit dunkelgelbbrauner Farbe auf. Die Lösung enthält Schwefelkalium, unterschwefligsaures Kali, so wie das Leucënsulfid, von dem schon bereits bei den Zersetzungsproducten der Ueberschwefelblausäure bei 200° C. die Rede war. Auf Zusatz von verdünnten Säuren wird dasselbe nebst Schwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Um es von dem zugleich mit niedergefallenen Schwefel zu trennen, kocht man den ausgewaschenen weissen Niederschlag mit neutralem schwefelsaurem Natron. Die weisse Farbe des Niederschlags geht, in dem Maasse, als sich der Schwefel auflöst, in eine graulichweisse über.

Im trocknen Zustande besitzt das Leucënsulfid eine graulichweisse Farbe, ist vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, auflöslich dagegen in kochendem Kali mit bräunlicher Farbe. Beim raschen Erhitzen liefert es die gewöhnlichen Zersetzungsproducte der früheren Körper. Von verdünnten Säuren wird es nicht zersetzt. Es besteht aus:

C	25,04	24,84	6	=	450,72	25,17
N			5	=	875,00	48,87
H	3,64	3,68	5	=	62,50	3,49
S		22,36	2	=	402,31	22,47
				=	1790,53	100,00

Das Leucënsulfid geht schwierig Verbindungen ein; aus diesem Grunde konnte das Atomgewicht desselben bis jetzt nicht bestimmt

Digitized by Google

werden. Wahrscheinlich ist es jedoch, dass das angenommene das richtige ist; hiernach wäre der Körper ein Sulfid eines Radicals $C_6 N_5 H_4$ und seine Formel wäre $C_6 N_5 H_4 S + HS$.

Man kann nun annehmen, das Leucënsulfid wäre aus dem noch etwas hypothetischen Körper $C_5 N_4 H_4 S_2$, oder aus der Schwefelblausäure entstanden; wahrscheinlich ist beides zugleich richtig. Im erstern Falle ist $5\ (C_5 N_4 H_4 S_2) = 4\ (C_6 N_5 H_5 S_2) + C S_2$; im zweiten $5\ (C_2 N H S_2) = C_6 N_5 H_5 S_2 + 4 C S_2$.

Was nun den in Wasser leicht löslichen Körper betrifft, den wir einstweilen mit ε bezeichnen wollen, so bestitzt dieser dieselben allgemeinen Eigenschaften, wie die früheren. Er enthält:

C	24,21
N	53,51
H	4,16
S	18,12
	100,000

Auf diese Zahlen lässt sich nicht gut eine Formel berechnen. Soviel geht jedoch aus der Analyse hervor, dass derselbe ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff ist.

V. kommt nun nochmals auf die mit α, β, γ, δ, ε bezeichneten Körper zurück. Diese zeigen in ihrem äusseren Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit einander, so dass man sie kaum von einander unterscheiden kann. Sie haben alle das mit einander gemein, dass sie Zersetzungspropucte der Ueberschwefelblausäure sind, daraus entstanden, dass sich von den Bestandtheilen derselben Schwefel, theils für sich, theils in Verbindung mit Kohlenstoff, als Schwefelkohlenstoff abgeschieden hat.

Es lässt sich nun leicht einsehen, dass die Ueberschwefelblausäure auf diese Art eine grosse Anzahl neuer Stoffe liefern könne, welches aber die einzelnen Glieder dieser Kette sind, darüber konnte, ungeachtet aller Mühe, bei dieser Untersuchung nichts Bestimmtes ausgemittelt werden. Die Hauptschwierigkeit lag in der geringen Menge, in der diese Körper erhalten werden, so dass man nur wenige Trennungsversuche vornehmen konnte.

Es scheint nun, dass sich zwei verschiedene Reihen dieser Körper bilden. In der einen stehen die Aequiv. des Kohlenstoffs zu denen des Stickstoffs und Wasserstoffs in dem Verhältniss, wie 1 : 1 : 1. In der andern ist das Verhältniss des Kohlenstoffs etwas grösser, nähert sich aber dem Verhältniss 1 : 1 : 1 immer mehr, und geht nach und nach in dieses über.

E. Zersetzungsproducte der Ueberschwefelblausäure bei einer Temperatur von 225 bis 300° C.

Erhitzt man Ueberschwefelblausäure auf 250° bis 260°, so erhält man wieder die allgemeinen flüchtigen Zersetzungsproducte: Schwe-

Digitized by Google

felblausäure, Schwefelkohlenstoff, Blausäure; zugleich bemerkt man eine geringe Bildung von Ammoniak und Schwefelammonium, entstanden aus der Zersetzung der kleinen Menge Schwefelcyanammoniums, welches sich bei 170° bis 180° C. bildet. Es entstehen hierbei neue Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure, die V. später unter den Zersetzungsproducten des Schwefelcyanammoniums bei 260° bis 270° abhandeln wird.

Steigert man die Temperatur bis auf 290° und 300° C., so erhält man, nebst einem neuen Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure, das Englied der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure, nämlich den Körper: $C_4 N_4 H_4$ (Poliēn).

Der Verf. wird jedoch diese Körper, da sie ebenfalls beim Erhitzen des Schwefelcyanammoniums bis zu 300° C. sich bilden und dort leichter erhalten werden, bei diesem genauer abhandeln.

Das Poliēn, das Endglied der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure, ist also entstanden, indem aller Schwefel mit der Hälfte des Kohlenstoffs zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte.

Ueber die Bestandtheile des Tabakrauchs, besonders das Nicotin darin, von Melsens.

Zeise hat bekanntlich in den trocknen Destillationsproducten des Tabaks kein Nicotin aufgefunden. Der Verf. hat sich aber von dessen Gegenwart überzeugt, wenigstens unter den Producten, die der beim Rauchen in Pfeifen verbrennende Tabak liefert. Bekanntlich hat die in den sogenannten Stiefeln der Tabakspfeifen sich ansammelnde Flüssigkeit eine energisch tödtliche Wirkung auf kleinere Thiere; die narkotischen Wirkungen des Tabaksrauchs sind auch bekannt genug. Diese Wirkungen stehen nach des Verf. Versuchen im directen Verhältnisse der sogenannten Stärke oder Schwere der Tabake. Der Verf. wendete zu seinen Versuchen einen rohen, sehr starken Virginien-Tabak an. Er stopfte die zerschnittenen Blätter in einen grossen Porcellanpfeifenkopf, welcher mittels mehrerer Woulf'schen Flaschen, deren erste nichts, die zweite etwas Wasser, die dritte und vierte verdünnte Schwefelsäure enthielten, mit einem Aspirationsgefässe dergestalt verbunden wurde, dass beim Ausfliessenlassen des Wassers, nachdem der Tabak angebrannt war, aller Tabaksrauch durch die Flaschen passiren musste.

In den ersten beiden Flaschen condensirt sich eine braune, alkalisch reagirende, ekelhaft riechende, mit Säuren aufbrausende, mit Aetzkali Ammoniak entwickelnde wässrige Flüssigkeit, nebst einer Quantität halbflüssiger, in Alkohol löslicher, theerartiger Producte. Die Schwefelsäure in der letzten Flasche färbt sich fast schwarz, der Geruch ist nicht so intensiv, die theerartigen Bestandtheile fester und harzartiger. Auch noch in den letzten nach dem Aspirator führenden Röhren sammelt sich Theer an.

Digitized by Google

Die wässrige Flüssigkeit der ersten Fläschchen wirkt äusserst giftig nach Versuchen an Hunden. Sättigt man sie durch eine Säure, filtrirt die theerartigen Stoffe ab, versetzt das Filtrat mit Kalkmilch, destillirt, sättigt das alkalische Destillat mit einer Säure und dampft ab, so erhält man, nach Trennung der sich abscheidenden theerartigen Flocken eine braune Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit Aetzkali viel Ammoniak entwickelt und eine leichte ölige Flüssigkeit abscheidet, die man in Aether auflösen und nach Verdunstung des letztern durch Destillation über Aetzkalk im Wasserstoffstrome rectificiren kann. Diese Flüssigkeit ist Nicotin. Die ersten Analysen gaben etwas weniger C und H, als Barral erhielt; man behandelte daher das Nicotin nochmals mit Kalium, bis dieses seinen Metallglanz behielt und rectificirte es, unter Beseitigung der ersten und letzten Portionen, über Aetzbaryt im Wasserstoffstrome. Man erhielt jetzt:

C	74,3	10	=	750,0	74,1
H	8,8	7	=	87,5	8,6
N		1	=	175,0	17,3
			=	1012,5	100,0

Diese Formel enthält ein Aeq. H weniger, als die Formel von Barral und Ortigosa, und ist nur um 1 Aeq. C von der Formel des Anilins oder Krystallins verschieden. Unterwirft man Anilin der Oxydation, so verschwindet der Anilingeruch, und behandelt man den Rückstand mit Aetzkali, so entwickelt sich ein deutlicher Nicotingeruch. Es wäre interessant, näher nachzuweisen, ob durch Oxydation von Anilin Nicotin gebildet werden kann. — Der Verf. erhielt übrigens aus 4,5 Kil. Tabak 30 Gr. Nicotin, ein Beweis, dass das Nicotin z. Th. erst bei der Zerstörung des Tabaks entstanden ist.

Was die theerartigen Producte das Tabaksrauchs anlangt, so gaben sie bei Destillation mit vielem Wasser zuerst ein leichtes, braunes, sehr scharfes empyreumatisches Oel, und einen schwarzen, pechartigen, in Alkohol löslichen Rückstand. Das Oel, wenn es über Chlorcalcium entwässert und rectificirt ist, kocht bei 140°, sein Siedepunkt steigt aber allmälig bis 300°, wobei das Oel nach und nach gelb, grün und zuletzt wieder braun wird, indem es seinen ursprünglichen Geruch verliert. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. IX.* 1843. *Dec. p.* 465—472.)

Kleinere Mittheilungen.

Krystallinische Substanz der *Convallaria multiflora*. Walz hat aus dem von ihm in der *Conv. multifl.* aufgefundenen bitterkratzenden Stoffe durch Thierkohle eine krystallinische Substanz ausgezogen. Man löst in Alkohol, verdünnt die Lösung mit 5—6 Th. Wasser, kocht sie mit Thierkohle, filtrirt, zieht die Kohle warm mit Alkohol aus, verdünnt den Auszug

Digitized by Google

mit Wasser und lässt erkalten. Es scheiden sich feine seidenglänzende Krystalle aus. — Aus der Pflanze erhält man die Substanz noch am besten, wenn man mit Wasser auszieht, den Zucker durch Gährung zerstört, die Flüssigkeit durch Bleizucker fällt, filtrirt, von Bleiüberschuss befreit und das Filtrat wie oben mit Thierkohle behandelt. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 171—173.)

Herba Sideritidis. Nach der *Pharm. Wirtemb.* soll dieses Kraut von *Sideritis montana* herkommen. Man sammelt aber statt dessen, wie auch Kostelletzky schon bemerkt, im mittlern und nördlichen Europa, besonders auch in Würtemberg und der Pfalz, *Stachys recta L.* Die ächte *Herba sideritidis* kommt von *Sideritis hirsuta L.* (oder *Sideritis Scordioides L.*), welche man denn auch im südlichen Europa findet. Die *Herba Stachidis rectae* war früher als *Herba Sideritidis minoris* officinell und Geiger hält sie auch für die ächte officinelle *Herba Sideritidis.* Der deutsche Name Berufkraut ist beiden Pflanzen gemein. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 92—94.)

Wirkung der Essigsäure auf Zucker und Stärkmehl. Versetzt man nach Persoz eine Lösung von Rohrzucker, welche die Polarisationsebene 42° nach rechts dreht, mit etwas Essigsäure, und erwärmt auf 50° C., so vermindert sich die Drehung, so erhitzt man zum Kochen, so geht sie in eine Drehung von 6—8° nach links über. Eine gleich starke Zuckerlösung wurde schon bei 25° durch verdünnte Schwefelsäure so verändert, dass sie 13°,5 nach rechts drehte. — In höchst concentrirter Essigsäure kann man Stärkmehl ohne Veränderung längere Zeit kochen, während gewöhnliche Essigsäure die Umsetzung der Stärke in Zucker und Dextrin bewirkt. (*Comptes rendus XVII. p.* 1066.)

Zwei neue Doppelsalze der Arsensäure. Baumann hat durch Zusammenbringen wässriger Lösungen von salpeters. Baryt, Arsensäure und Ammoniak ein in feinen, weissen, an der Luft leicht verwitternden, in Wasser unlöslichen, in verdünnter Salpetersäure leicht löslichen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz erhalten, welches = AsO_5, BaO + NH_3, 2 HO ist, da es in 0,123 Grm. 0,0360 Wasser u. Ammoniak, 0,0467 Arsensäure und 0,0403 Baryt enthielt. — Auf gleiche Art erhält man ein ganz eben so zusammengesetztes, besonders schön krystallisirendes Strontiandoppelsalz, welches in 0,225 Grm. 0,050 Wasser Ammoniak, 0,087 Arsensäure und 0,048 Strontian enthielt. (*Arch. der Pharm. XXXVI. p.* 299—301.)

Bleizucker gegen Muttermäler, wenn sie noch nicht die Grösse einer Haselnuss übersteigen, empfiehlt ein englischer Praktiker sehr nachdrücklich. Man soll das essigsaure Blei in Form mit einer Auflösung desselben getränkter Compressen anwenden. Nach einiger Zeit geht die Oberhaut herunter, die neue Oberfläche wird weiter behandelt, bis sich wieder ein Häutchen abgelöst hat, und so bis zum gänzlichen Verschwinden des Uebels, wozu circa 4 Wochen erforderlich sind. (*Gaz. des hopit. T. VI. No.* 13.)

Darstellung des schwefels. Kupferoxyds im Kleinen. Nach Artmon soll man 32 Theile reines metallisches Kupfer in Blechabschnitten in einem Glaskolben mit 49 Theilen Schwefelsäure von 1,848, die vorher mit 450—460 Theilen Wasser verdünnt ist, übergiessen, dann 55,7 Th. Salpetersäure von 1,26 zusetzen, an einen warmen Ort stellen bis zur völligen Lö-

Digitized by Google

sung, kurze Zeit zum Sieden erhitzen, filtriren und krystallisiren. Die Mutterlauge wird noch mehrmals concentrirt, so lange sie noch neue Krystalle giebt. Man erhält 120—125 Theile reinen krystall. Kupfervitriol. (*B. Rep. XXXI. p.* 344.)

Zersetzung der Thonerdesalze durch Zink. Anthon hat sich durch Versuche überzeugt, dass die Auflösungen der Thonerdesalze durch Digestion mit metall. Zink auch bei völligem Luftausschluss unter Abscheidung von Thonerdeflocken zersetzt werden. (*B. Rep. XXXI. p.* 359.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

Pharmaceuten, die ihrer Studien und event. Prüfung wegen sich nach Berlin begeben wollen, finden in dem dortigen pharmaceutischen *Institute* zu jeder Zeit im Jahre, insbesondere aber Ostern und Michaelis, freundliche Aufnahme, und werden ihnen die billigen Bedingungen auf portofreie Briefe gern mitgetheilt.

Professor **Lindes.**

Apothekenverkäufe.

Folgende sämmtlich mit Realprivilegien versehene Apotheken sollen baldigst verkauft werden: 1) die Hofapotheke einer Residenz (29,000 Thlr.), 2) in einer ansehnlichen Stadt Mitteldeutschlands (27,000 Thlr.), 3) einer grossen süddeutschen Stadt (33,000 Thlr.), 4) einer preuss. Stadt (42,000 Thlr.); in Thüringen belegene Apotheken: in einer Stadt von 5000 Einw. (10,200 Thlr.), die einzige einer Stadt von 2000 Einwohnern (15,000 Thlr.), in einem Flecken (9000 Thlr.); und ausserdem noch mehrere andere in verschiedenen Gegenden für 4000 Thlr., 7600 Thlr., 10,000 Thlr. u. s. w. — Nähere Auskunft wird auf frankirte Anfragen ertheilt.

Erfurt. **Eduard Gressler.**

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.

17. April 1844. № 16.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Allotropie mehrer einfachen Körper, von BERZELIUS. — Bemerkungen über die Zersetzungsproducte der Harnsäure, von W. GREGORY. — Versuche über das Fettwerden der Gänse, von PERSOZ. — Ueber Kalium-Gold-Cyanür und Gold-Cyanür, von JEWREINOFF. — Ueber Vierfach Schwefelammonium, von J. FRITZSCHE.

KL. MITTH. Analyse des Längeneibades im Kanton Bern (Oberamt Schwarzenburg), von PAGENSTECHER. — Analyse des Heustrichwassers im Kanton Bern, von PAGENSTECHER. — Falsche Sternschnuppen. — Analyse des Mineralwassers zu Driburg und des Herster Brunnens bei Driburg, von VARRENTRAPP. — Darstellung von Benzoësäure, nach WÖHLER. — Analyse des Chamillenöls, von BORNTRÄGER. — Mannitgehalt des *Agaricus piperatus*. — Essig. — KNIGHT's Gasapparat zu Darstellung kohlensaurer Wässer. — *Pilulae mercuriales ferrugineae.*

Ueber die Allotropie mehrer einfachen Körper, von BERZELIUS.

Mit **Allotropie** bezeichnet der Verf. die Eigenschaft mehrer einfachen Körper, in verschiednen Formen auftreten zu können, wie sie an der Kohle längst, am Schwefel besonders durch FRANKENHEIM bekannt geworden ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die sogenannten isomerischen Modificationen zusammengesetzter Körper z. Th. darin ihren Grund haben, dass sie das Radical in verschiedenen allotropischen Zuständen enthalten. Folgendes ist eine Aufzählung dessen, was sich über die Allotropie verschiedener Elemente theils direct beobachten, theils aus dem Verhalten ihrer Verbindungen schliessen lässt.

Die **Kohle** scheint in drei allotropischen Zuständen vorzukommen, nämlich als:

1) **Holzkohle**, C_{α}. Sie unterscheidet sich durch ihre Leichtentzündlichkeit, ihre Eigenschaft, an der Luft in der bei ihrer Verbrennung entstehenden Temperatur fortzubrennen, und endlich durch ihre grössere specifische Wärme, welche 0,24 beträgt. Gegen die Ansicht, dass die Holzkohle eine allotropische Modification des Grundstoffs Kohle sei, kann man mit Recht einwenden, dass sie meistens

Digitized by Google

Wasserstoff enthält. Dass indess dieser Wasserstoffgehalt nicht mehr beträgt, als was als zufällig betrachtet werden kann, herrührend von der Bereitungsweise der Holzkohle, zeigt sich daraus, dass der Wasserstoff daraus vertrieben werden kann, sowohl durch Erhitzung bis zum anfangenden Glühen in einem Strom von Chlorgas, als durch Brennen eine Weile lang in gelinder Glühhitze an offner Luft, ohne dass sie dabei in die nachfolgende Modification übergeht, was jedoch bei einer anhaltenden Weissglühhitze geschieht. — Aber es giebt noch eine andere Weise, die Kohle in diesen allotropischen Zustand zu versetzen, nämlich wenn man kohlensaures Kali oder Natron durch Kalium bei gelinder Erhitzung zersetzt, die Salzmasse in Wasser löst und die Kohle auswäscht. Diese Kohle ist noch brennbarer als Holzkohle, und verbrennt mit noch grösserer Lebhaftigkeit als das Pulver von dieser.

2) Graphit, C_β mit dessen wohlbekannten Abarten. Anthracit, Coak, Metallkohle u. s. w.

3) Diamant, C_γ. Diese beiden zeichnen sich durch die Schwierigkeit ihrer Verbrennung aus. Der Diamant schiesst in Formen des regulairen Systems an, ist farblos, durchsichtig und härter als irgend ein bekannter Körper. Auch den Graphit erhält man krystallisirt, freilich selten im Mineralreich, öfterer aber durch Kunst. Seine Krystallform hat zwar noch nicht mit völliger Zuverlässigkeit bestimmt werden können, aber so viel zeigt sich doch, dass sie nicht auf die Formen des Diamants zurückgeführt werden kann. Die Kohle ist also in diesen beiden Modificationen dimorph. Der Graphit ist metallglänzend, dunkelgrau und durchsichtig, das specifische Gewicht des Diamants ist 3,5, das des Graphits übersteigt kaum 2,5. Die specifische Wärme des Diamants ist 0,147, die des Graphits von 0,197 bis 0,20. Der Diamant ist ein Nichtleiter der Elektricität; Graphit und Coak sind gute Leiter.

Ob bei der grossen Zahl von Verbindungen, welche die Kohle, besonders in der organischen Natur, eingeht, und worunter so viele Isomerien vorkommen, die allotropischen Zustände der Kohle zu der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften beitragen, wissen wir durchaus nicht; wenn man indess die chemischen Eigenschaften der Kohlensäure mit denen der Oxalsäure vergleicht, so lässt sich wohl vermuthen, das sie Antheil daran nehmen.

Der Kiesel zeigt die nächste Aehnlichkeit mit der Kohle, hinsichtlich der beiden ersten allotropischen Zustände dieser.

Si_α entsteht, wenn der Kiesel durch Reduction mit Kalium dargestellt wird. Er entzündet sich und brennt lebhaft in schwach erhöhter Temperatur, verpufft auf schmelzenden Salpeter geschüttet, erhitzt und verflüchtigt sich mit Fluorwasserstoffsäure, verbindet sich mit Schwefel, bei gelinder Erhitzung mit demselben, und diese Verbindung zersetzt sich in Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Kieselsäure, die sich in Wasser und in noch grösserer Menge in Salzsäure löst.

Digitized by Google

Si_β entsteht, wenn der vorhergehende einer starken Glühhitze ausgesetzt wird, wobei indess der Kiesel eine weit geringere Hitze zu diesem Uebergange gebraucht als die Kohle. Dieser kann nun vor der Spitze einer Löthrohrflamme weiss geglüht werden, ohne dass er sich entzündet; er kann mit Salpeter geschmolzen werden, ohne, selbst bei anfangendem Glühen, denselben zu zersetzen; Flusssäure ist ohne Einwirkung auf ihn, und mit Schwefel kann er nicht verbunden werden.

Es ist ziemlich klar, dass die in Salzsäure lösliche isomere Modification der Kieselsäure Si_α zum Radical hat. Dagegen ist es ziemlich deutlich, dass der Quarz, der Bergkrystall und die künstlich dargestellte unlösliche Kieselsäure Si_β zum Radical haben.

Das Mineralreich zeigt eine Menge kieselsaurer Verbindungen, die ganz in Salzsäure löslich sind. Die Löslichkeit dieser Silicate hat man vom chemisch gebundenen Wasser, das sie gewöhnlich enthalten, herzuleiten gesucht; aber das Wasser hat daran eigentlich keinen Theil, was man daraus ersieht, dass der Granat und Idokras, wie sie im Mineralreich vorkommen, vollkommen unlöslich in Salzsäure sind, und erst darin löslich werden, nachdem sie zu Glas geschmolzen worden, wobei ihr specifisches Gewicht merkbar abnimmt.

Das Mineralreich bringt überdiess auch kieselsaure Verbindungen hervor, auf welche Säuren, so wie Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali in glühendem Fluss, keinen zersetzenden Einfluss ausüben. Das künstlich erzeugte Glas ist hievon ein ferneres Beispiel. Das in diesen Si_β dass Radical der Kieselsäure sei, dürfte hiernach wahrscheinlich sein; aber weshalb Basen, solche wie Kali, Natron, Kalkerde etc., in denselben indifferenten Zustand gegen Säuren gerathen, ist hieraus nicht leicht einzusehen.

Dass der Schwefel dreier allotropischen Zustände fähig ist, ist durch Frankenheim's Versuche hinreichend dargethan. Scherrer und Marchand haben gezeigt, dass S_α und S_β mit ungleicher Krystallform auch ungleiche specifische Wärme und ungleiches specifisches Gewicht verbinden. Frankenheim hat gezeigt, dass S_γ eine noch geringere specifische Wärme als jene beiden besitzt, und hat dargethan, dass das abnorme specifische Gewicht des Schwefelgases davon herrührt, dass man das Gas von S_γ wägte. Dagegen wissen wir, dass das Schwefelgas in der schwefligen Säure und dem Schwefelwasserstoff, welche wahrscheinlich S_α enthalten, sein normales Gewicht besitzt. Dass diese verschiedenen allotropischen Zustände des Schwefels sich möglicherweise in den verschiedenen Classen seiner Säuren wieder finden, ist nicht ganz unwahrscheinlich.

Der Phosphor hat aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls drei allotropische Zustände, von denen sich zwei in den verschiedenen Verbindungen des Phosphors verfolgen lassen, auf eine Weise, die Berzelius in der Abhandlung über die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel dargethan hat.

Digitized by Google

Das Selen ahmt dem Schwefel nach; es hat seinen weichen unkrystallinischen Zustand, worin es sich zu Fäden ausziehen lässt, entsprechend $S\gamma$. Sein stahlgrauer krystallinischer und sein schön rother Zustand, in welchem er sich aus seinem Gase auf kältere Körper niederschlägt, oder auf nassem Wege durch schweflige Säure, phosphorige Säure, Zink u. s. w. ausfällen lässt, dürften der eine dem $S\alpha$ und der andere dem $S\beta$ entsprechen.

Vom Arsen kennen wir zwei allotropische Zustände. Der eine, $As\alpha$, entsteht, wenn Arsen in Gasform mit einem andern erhitzten Gase sich auf die Theile des Sublimationsapparats absetzt, welche nicht so stark erhitzt wurden. Es ist dunkelgrau, krystallisirt und oxydirt sich an der Luft, besonders bei etwa + 40°, wobei es zu einem schwarzen Suboxyd zerfällt. Das andere $As\beta$ entsteht, wenn man Arsen stark erhitzt oder in einem Gefäss sublimirt, wo der zur Ablagerung des Sublimats bestimmte Theil dem Punkt nahe gehalten wird, bei welchem das Arsen Gasform annimmt. Es setzt sich dann aus einer Atmosphäre von nur Arsengas ab. Es ist fast weiss, stark metallglänzend, hat ein grösseres specifisches Gewicht als das vorhergehende, und ist, auch in dem feinsten Pulver, unveränderlich an der Luft, selbst bei + 70° bis 80° und zuweilen gar bedeutend über + 100° C.

Die arsenige Säure hat die beiden isomeren Modificationen, welche dem entsprechen, und bemerkenswerth genug bilden sich deren beide Modificationen durch Sublimation unter ganz denselben Umständen, wie die allotropischen Modificationen des Metalls. Die glasartige Säure hat dann $As\beta$ zum Radical, und die weisse oder in Octaëdern anschiessende $As\alpha$. Das grössere specifische Gewicht von $As\beta$ findet sich bei der glasartigen Säure wieder. Von der Arseniksäure ist uns bisher nur eine isomere Modification bekannt; und so weit sich aus der Analogie mit der Phosphorsäure schliessen lässt, ist darin $As\alpha$ das Radical.

Das Tellur ist bis jetzt nur noch erst in einer allotropischen Modification bekannt, aber auch in dieser noch wenig untersucht. Dagegen hat sowohl die tellurige als die Tellursäure zwei bestimmte isomere Modificationen, und zwar von solcher Art, dass sie allotropische Modificationen, ähnlich denen des Kiesels, vorauszusetzen scheinen.

Mit Antimon ist ganz dasselbe der Fall.

Das Chrom dagegen zeigt ein besonderes aufklärendes Verhältniss. Es ist bekannt, dass das Chrom, reducirt mit Kohle in sehr hoher Temperatur, ein hellgraues Metall giebt, welches weder durch Glühen noch durch Kochen mit Königswasser aufgelöst oder oxydirt werden kann. Es ist nur die Behandlung mit Flusssäure oder das Brennen mit Kali unter Zutritt der Luft oder mit Salpeter, wodurch es wieder auf seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt werden kann, welchen wir mit $Cr\beta$ bezeichnen können.

Wenn man dagegen ein von Wasser und Oxyd freies Chromchlorid mit Kalium reducirt, so erhält man ebenfalls ein graues pulver-

Digitized by Google

förmiges Metall, welches zwar nicht durch kochendes Wasser oxydirt werden kann, sich aber zwischen + 200° und 300° C. entzündet und mit grosser Lebhaftigkeit zu grünem Chromoxyd verbrennt, sich auch mit rascher Gasentwicklung in Salzsäure löst. Diess ist dann Cr_α.

Hier haben wir also dasselbe Verhalten wie bei dem Kiesel, und damit auch ein ganz übereinstimmendes Verhalten zwischen dem Chromoxyd und der Kieselsäure. Wir haben ein grünes, in Säuren lösliches Chromoxyd, welches, wie die lösliche Kieselsäure, bei höherer Temperatur in das unlösliche übergeht, wie die geglühte Kieselsäure; aber dabei stellt sich, was bei letzterer noch nicht zu beobachten geglückt ist, ein lebhaftes Feuerphänomen ein, welches diesen Uebergang auch bei vielen andern Körpern charakterisirt. Wenn das Chromoxyd in dieser Modification krystallisirt ist, so ritzt es Glas wie die krystallisirte Kieselsäure. Diese Modification des Chromoxyds ist bekannt in Verbindungen, nicht nur mit Schwefelsäure, sondern auch mit mehren Basen, und alle diese zeigen dieselbe Indifferenz gegen Reagentien auf nassem Wege, wie sowohl Cr_β als das geglühte Oxyd. Beim Chrom kennen wir überdiess Verbindungen von Cr_β mit andern Körpern als der Sauerstoff. H. Rose hat gezeigt, dass das Chromchlorid in beiden Zuständen in fester Form erhalten werden kann. Das Aussehen ist dasselbe; allein das eine ist leichtlöslich in Wasser, und leicht zersetzbar durch Reagentien, während das andere unlöslich ist, dem Einfluss der Reagentien bei niederer Temperatur widersteht. Offenbar haben wir hier ein Chlorid von Cr_α und eins von Cr_β.

Aber das Chromoxyd hat, ausser den zwei erwähnten isomeren Zuständen, noch einen dritten, nämlich den, worin es ein blaues Hydrat und rothe oder violette Salze mit Säuren giebt, aus welchen es auf nassem Wege in den Zustand des grünen Oxyds übergeht, welches grüne Salze giebt, bei einer Temperatur, die noch nicht bis + 100° C. zu gehen braucht. In concentrirter Lösung geht es mit der Zeit aus dem Grünen ins Rothe über. Beruht wohl diess auf einem dritten, noch unbekannten allotropischen Zustande des Chroms oder auf andern Umständen?

Weder in der Chromsäure noch in einer von deren bisher bekannten Verbindungen mit Basen hat man Anlass, Chrom im Zustande von Cr_β zu vermuthen.

Das Titan zeigt ganz dasselbe wie Chrom. Bekannt ist die Unveränderlichkeit der in höherer Temperatur gebildeten rothen Titankrystalle sowohl beim Glühen als bei Behandlung mit Königswasser. Aber Titan, reducirt in niederer Temperatur auf die von H. Rose entdeckte Weise, aus Titanchlorid mit wasserfreiem Ammoniak, entzündet sich leicht beim Erhitzen und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Titansäure, oxydirt sich beim Kochen mit starker Salpetersäure und löst sich leicht in Königswasser. Die Titansäure hat dem entsprechend ihre zwei isomeren Modificationen, und geht, wie das Chromoxyd, unter einem Feuerphänomen aus der löslichen in die unlösliche über.

Das Tantal, reducirt mit Kalium und mit Kohle, zeigt keine Verschiedenartigkeiten, die mit Bestimmtheit vermuthen liessen, dass es sich in verschiedenen allotropischen Zuständen befinde. Das mit Kohle in hoher Temperatur reducirte erfordert zwar eine höhere Temperatur zu seiner Entzündung und eine fortgesetzte äussere Erhitzung zu seiner Verbrennung, während das mit Kalium reducirte, an einem Punkt entzündet, rasch zu Tantalsäure verbrennt; allein dieser Unterschied kann von einem mechanischen Zustande herrühren.

Indessen haben beide, die Tantalsäure und das Tantalchlorid. nach Wöhler's Versuchen, isomerische Zustände, welche ganz denen des Chromoxyds und der Titansäure entsprechen, und vermuthen lassen, dass das Radical entsprechende allotropische Modificationen habe.

Uran, reducirt mit Kalium aus dem Chlorür, ist einer der brennbarsten einfachen Körper, welcher sich in verdünnten Säuren mit Heftigkeit und Entwicklung von Wasserstoffgas löst. Vergleichen wir diesen Zustand mit dem, welchen Richter von dem Regulus angiebt, den er aus Uranoxyd mit Pulver von getrocknetem Ochsenblut durch anderthalbstündiges Glühen vor der Esse reducirt hatte, der zwar sicher nicht reines Uran war, aber doch hauptsächlich daraus bestand, der sich wohl in Königswasser löste, aber kaum von Salzsäure angegriffen ward, so haben wir das Gegenstück im allotropischen Zustande zu den beiden isomeren Modificationen des löslichen und unlöslichen Uranoxyduls.

(Der Schluss folgt im nächsten Stück.)

Bemerkungen über die Zersetzungsproducte der Harnsäure, von W. Gregory.

1841 erhielt der Verf. von Liebig über 2 Pfund harnsaures Ammoniak, aus dem er die Harnsäure abschied und dieselbe fast gänzlich zu Darstellung von Alloxan verwendete, wovon er 1½ Pfund erhielt. Die bei Darstellung des Alloxans bleibenden Mutterlaugen enthalten noch viel Alloxan, aber so stark mit salpetersaurem Ammoniak und freier Salpetersäure vermischt, dass es nicht möglich ist, dasselbe durch Krystallisation rein darzustellen. Wohl aber kann man daraus Alloxantin und dialursaures Ammoniak erhalten.

Um Alloxantin darzustellen, verdünnt man die saure Alloxan-Mutterlauge mit 2 bis 3 Theilen Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch; es scheidet sich erst Schwefel und dann Alloxantin ab. Man sammelt letzteres auf einem Filter, wäscht es mit etwas kaltem Wasser, löst es dann durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt die Lösung noch heiss und stellt sie hin. Innerhalb 24 Stunden scheidet sich das Alloxantin fast vollständig in Krystallen ab und die Mutterlauge enthält nur noch wenig. Die Ausbeute ist sehr reichlich.

Digitized by Google

Dialursaures Ammoniak erhält man aus der Alloxan-Mutterlauge (auch aus der Lauge vom Alloxantin), wenn man die Flüssigkeit in der Kälte nicht völlig mit Ammoniak sättigt und dann mit so viel Schwefelwasserstoffammoniak versetzt, dass der Anfangs abgeschiedne Schwefel wieder aufgelöst wird. Beim Stehen scheidet sich reichlich dialurs. Ammoniak ab, welches sich beim Erwärmen wieder in der Flüssigkeit auflöst, beim Erkalten krystallisirt. Löst sich beim Erhitzen nicht Alles auf, so ist das Ungelöste Schwefel und noch ein kleiner Zusatz von Schwefelwasserstoffammoniak erforderlich. Das krystallisirte dialurs. Ammoniak wird abfiltrirt, erst mit verdünntem Schwefelwasserstoffammoniak, dann mit schwefelwasserstoffammoniakhaltigem Alkohol, und zuletzt mit reinem Alkohol ausgewaschen, bis letzterer farblos durchgeht. Man presst dann zwischen Fliesspapier aus und trocknet im Vacuo über Schwefelsäure. Wo nöthig kann man das Salz nochmals in verdünntern Schwefelwasserstoffammoniak auflösen, umkrystallisiren und auswaschen. — Man erhält es so in trocknen, farblosen, prismatischen zusammengehäuften Krystallen. Wird es an der Luft getrocknet, ohne mit Alkohol und Schwefelwasserstoffammoniak ausgewaschen zu sein, so wird es selbst bei der gelindesten Wärme blutroth. — Die vom Verf. und Keller angestellten Analysen bestätigen nur die Resultate von Liebig und Wöhler.

Dialursäure, von Wöhler und Liebig nicht isolirt*, wird leicht erhalten, wenn man dialurs. Ammoniak in einem Ueberschuss heisser verdünnter Salzsäure auflöst. Beim Erkalten setzen sich deutliche, dem Alloxantin etwas ähnliche, schwerlösliche, stark sauer reagirende Krystalle von Dialursäure ab. Die Dialursäure sättigt Basen sehr gut, giebt mit Kali ein schwerlösliches Salz in harten Krystallen, mit Baryt ein pulveriges unlösliches; beide scheiden sich ab, wenn ein lösliches Salz der resp. Basen mit Dialursäure versetzt wird. Die Dialursäure geht, wenn ihre Lösung an der Luft steht, oder wenn die Krystalle mit der Mutterlauge stehen bleiben, sehr leicht unter Sauerstoffabsorption in Alloxantin über — daher denn auch ein Gemenge des letztern mit Dialursäure erhalten werden muss, wenn man dialursauren Ammoniak mit einer Säure kocht und die Flüssigkeit längere Zeit stehen lässt, ohne die sogleich nach dem Erkalten niederfallende Dialursäure abzuscheiden. Die Alloxantinbildung in der Lösung erkennt man leicht durch Barytwasser, welches dann keinen weissen, sondern einen röthlichen bis violetten Niederschlag giebt. — Die dialursauren Salze sind im trocknen Zustande sehr beständig. — Die vom Verf. angestellten Analysen der Dialursäure bestätigen die hypothetische Formel von Liebig u. Wöhler $= C_8 N_2 H_3 O_7 + HO$.

Saures thionursaures Ammoniak erhält man am besten,

---

* Doch scheint das sogenannte dimorphe Alloxantin der Hauptsache nach eine zum Theil in Alloxantin übergegangene und damit zusammenkrystallisirte Dialursäure zu sein. Dialursäure und Alloxantin sind nur um HO_2 verschieden.

Digitized by

wenn man die Lösung des neutralen (zweibasischen) thionurs. Ammoniaks genau mit 1 Aequival. Salzsäure versetzt und vorsichtig concentrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in Krusten von prismatischen Krystallen ab. Der Verfasser war jedoch nicht im Stande, Uramilsäure daraus darzustellen, und auch Liebig und Wöhler ist es nicht wieder gelungen, diese Säure zu erhalten. Da nach der angegebenen Methode das saure thionursaure Ammoniak leicht und sicher in grössten Mengen dargestellt werden kann, wird es nun möglich sein, die Bedingungen für die Bildung der Uramilsäure besser zu erörtern.

Alloxanschweflige Säure. Eine Lösung von Alloxan in schwefliger Säure setzt nach Liebig und Wöhler beim langsamen Verdampfen grosse saure tafelförmige Krystalle ab, welche mit Ammoniak ein eigenthümliches gallertartiges Salz geben. Der Verf. hat diese Verbindung nicht gesehen, aber auf anderm Wege eine aus Alloxan und schwefliger Säure bestehende Säure erhalten. — Löst man Alloxan in möglichst wenig kaltem Wasser, versetzt die Lösung mit einem geringen Ueberschuss einer gesättigten wässrigen Auflösung von schwefliger Säure, und fügt dann Aetzkalilauge bis zur ganz schwachen alkalischen Reaction zu, so setzen sich theils sogleich, theils beim Stehen farblose, durchsichtige, harte, glänzende Krystalle ab, die man leicht umkrystallisiren kann. Die Analyse dieses Salzes ergiebt, dass es eine Säure enthält, die aus 1 Atom Alloxan und 2 Atom schwefliger Säure besteht; es ist bis jetzt noch nicht gelungen, diese, wahrscheinlich einbasische, Säure zu isoliren; vielleicht sind die tafelförmigen Krystalle von Liebig und Wöhler diese Säure im freien Zustande.

Alloxansäure. Lässt man eine kalte Lösung reinen Alloxantins in destillirtem Wasser längere Zeit stehen, so wird sie allmälig sauer und giebt mit Barytwasser endlich nun einen weissen Niederschlag. Dampft man ab, so erhält man in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle von den Eigenschaften der Aloxansäure. Ein Nebenproduct scheint sich dabei nicht zu bilden und Luftzutritt ist zu dieser Umwandlung des Alloxantins nicht erforderlich. Vielleicht ist diese Säure, deren Entstehung unter diesen Umständen schwer zu erklären wäre, trotz der Uebereinstimmung der Eigenschaften doch nicht Alloxansäure, sondern eine Säure, welche dem Alloxantin eben so isomer ist, wie die kryst. Alloxansäure dem Alloxan.

Der Verf. ist fortdauernd mit Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Harnsäure beschäftigt. (*Lond., Edinb. and Dubl. Philos. Mag.* 1844. *March. p.* 186—191.)

Versuche über das Fettwerden der Gänse, von Persoz.

Der Verf. hat mit 10 Gänsen Versuche über die Mästung mit Mais angestellt, deren allgemeine Resultate hier folgen. Der an-

Digitized by Google

gewendete Mais war alter, abgelagerter, enthielt 7,85 p. c. Fett, und wog per Litre im Mittel 0,767 Kil. (der frisch ausgedroschne enthielt nur 3,4 p. c. Fett und wog 0,669 Kil. per Litre). Durch das Wachsen des Fettgehalts beim Lagern des Mais erklären sich z. Th. die in dieser Beziehung obwaltenden Differenzen. Alter Mais gilt in Strassburg 15,5 Fr., neuer nur 10,5 Fr.; beim Lagern verliert der Mais 10 p. c. an Wasser; rechnet man dazu 5 p.c. Kapitalzinsen und 3 p. c. Verlust, so würde sich dadurch nur ein Preis von 12,5 Fr. für alten Mais rechtfertigen, es muss also mit dem Alter im Mais eine Veränderung vor sich gehen, welche die grosse Vermehrung der mästenden Kraft erklärt; vielleicht besteht diese in Oelbildung.

Alle Gänse wurden vor Beginn der Mästung, 12 Stunden nach dem letzten Futter gewogen; sie wogen im Mittel 3 Kil. das Stück (die Gans im Liebig'schen Versuche wog nur 2 Kil., war daher vielleicht noch nicht ganz ausgewachsen). Eine Gans wurde sogleich geschlachtet, das Gewicht des Blutes, des Fetts in der Unterleibshöhle, des Fetts unter der Haut und der Leber bestimmt und angenommen, dass diese Theile bei den andern Gänsen im Verhältniss des Totalgewichts eine gleiche relative Grösse hätten. — Nun begann die Mästung mit Maiskörnern, und wurde bei 7 Gänsen bis zum 24. Tage fortgesetzt, bei zweien musste sie schon mit dem 19. beendigt werden. Diese beiden Gänse zeigten einige Tage vorher ein Milchigwerden der Excremente, wobei viel Fett fortging und das Gewicht der Thiere wieder abnahm, eine Erscheinung, welche öfters beim Mästen der Gänse vorkommt und auch von einer Verminderung der Leber begleitet ist. Von 7 zu 7 Tagen wurden die Thiere gewogen, wobei man die Hälfte des Gewichts der letzten Mahlzeit abzog. An einigen wurden die Excremente ihrer Quantität und ihrem Fettgehalte nach bestimmt. Nach Beendigung des Mästens schlachtete man die Gänse, bestimmte das Totalgewicht (welches nicht ganz genau ausfallen konnte, da in Folge der durch das Mästen allemal gestörten Verdauung die Eingeweide eine grosse Menge gar nicht und halbverdauter Nahrung enthielten, von welcher man die unbekannte Grösse des vor Beginn der Mästung vorhanden gewesenen Darminhalts nicht abziehen konnte), das Gewicht des Bluts, des Muskelfleisches, des Fettes, der Leber; so wie auf der andern Seite das Totalgewicht des consumirten Maises und der Fettgehalt desselben bekannt war. Die Gänse frassen im Mittel täglich 494 Grm. Mais (Liebig's Gans nur 333 Grm.).

Die Gewichtsvermehrung der Gänse beim Mästen ist in den ersten 14 Tagen am grössten, und sinkt später immer mehr, eine Folge des krankhaften Zustandes, in den die Thiere gerathen; zuweilen schlägt sie zuletzt in eine Gewichtsverminderung um, wobei die Excremente milchig und fettreich werden. Die Ursrche dieser Veränderung zu erforschen ist eine weitere interessante Aufgabe.

Die Totalgewichtsvermehrung der Gänse ist stets kleiner, als die Vermehrung des Fetts, so dass offenbar auf Kosten der übrigen Körpersubstanz ein Theil des Fetts gebildet wurde. In der That vermindert sich auch die Quantität der Muskelsubstanz merklich durch

das Mästen. Wenn Liebig in dieser Beziehung andere Resultate erhielt, so ist dies dadurch erklärlich, dass seine Gans wahrscheinlich noch nicht völlig entwickelt war und viel langsamer gemästet wurde, da sie 36 Tage lang täglich nur 333 Grm. Mais frass.

Die Masse des Blutes hat sich bei der Mästung ungefähr verdoppelt, dasselbe ist aber blassroth oder gar weiss, enthält eine ziemliche Menge eines dem Maisöl ähnlichen Fetts und fast gar kein Eiweiss.

Die Leber nimmt stets an Gewicht zu, und zwar in gleichem Verhältnisse wie das Fett; das Gewicht der Leber ist nämlich in magern wie in fetten Gänsen in der Regel die Hälfte von dem Gewichte des Unterleibsfetts und ¼ von dem des Zellgewebfetts. In der Regel sind die Lebern der gemästeten Gänse weiss und fest, nur in den erwähnten Fällen der Gewichtsverminderung wird die Lebersubstanz bräunlich, schwammig und wie aufgelöst.

Die Excremente betragen im trocknen Zustande 12—15 p. c. vom consumirten Mais, und enthalten 9—10,5 p. c. durch Aether ausziehbares Fett.

Es ist also jedenfalls klar, dass das Fett der gemästeten Gans zu einem grossen Theile nicht von dem Maisöle herrührt, dessen directer Uebergang in das Blut aber auch nicht geläugnet werden kann. Die Frage aber, ob ein bereits vorhandner Fettgehalt der Nahrung zum Gelingen der Mästung durchaus erforderlich ist, oder nicht, wird hierdurch noch nicht entschieden. Durch die Beobachtungen über die Verminderung des Eiweisses im Blute und der Muskelsubstanz angeregt, will der Verf. nun zunächst versuchen, Gänse mit einem blossen Gemenge von Stärke und stickstoffiger Substanz zu mästen, um dadurch zu ermitteln, ob vielleicht die gleichzeitige Gegenwart einer Proteinverbindung und eines stärkeartigen Körpers allein zur Fettbildung hinreicht.

Da übrigens die Gans sich als ein wahres Fettbildungslaboratorium erweist, so empfiehlt sie sich besonders zu allen Versuchen über Fettbildung. Bei genauerer Bestimmung Alles Festen, Flüssigen und Gasförmigen, was aufgenommen, secernirt und im Körper behalten wird, müsste man den Fettbildungsprocess und namentlich auch den etwaigen Einfluss des Sauerstoffs auf die Umbildung von Zucker und Stärke in Fett genau ermitteln können. (*Comptes rendus XVIII. p.* 245—254.)

Ueber Kalium-Gold-Cyanür und Gold-Cyanür, von Jewreinoff.

Himly hat bei seinen Analysen dieser Verbindungen das Cyan nur durch den Verlust bestimmt. Der Umstand, dass sich aus einer zu galvanischer Vergoldung mittels Cyankalium bereiteten Goldlösung bei einiger Concentration beim Erkalten das Kalium-Gold-Cyanür in weis-

sen Krystallen absetzt, veranlasste den Verfasser zu einer wiederholten Untersuchung.

Das Kalium-Gold-Cyanür ist vollkommen licht- und luftbeständig, selbst im directen Sonnenlichte verändert es sich nicht; beim Erhitzen giebt es kein Wasser aus; beim Glühen verknistert es erst, schmilzt dann unter Aufschäumen, entwickelt Cyan und Gold wird reducirt, aber die Zersetzung ist nicht vollständig, denn bei Auslaugung der geglühten Masse erhält man nur 11,44 p. c. Gold und eine noch goldhaltige Auflösung. Durch Salzsäure wird die Auflösung des Kalium-Gold-Cyanürs in der Kälte sehr langsam, beim Kochen schnell zersetzt, indem sich Cyanwasserstoffsäure entwickelt, ein in Wasser, Salpetersäure und Salzsäure unlöslicher citronengelber Niederschlag von Cyangold niederfällt und Chlorkalium in Auflösung bleibt; doch zeigt sich bei Verdampfung des Filtrats und Glühung des Rückstandes noch eine kleine Goldabscheidung, so dass also auch so das Salz nicht vollständig zersetzt wird. Man kann jedoch die Methode zur Analyse benutzen, wenn man das abfiltrirte Cyangold durch Glühen zersetzt, den Goldrückstand wägt, dann das Filtrat zur Trockne bringt, den Rückstand im Platintiegel schmilzt, wägt, dann in Wasser auflöst und das Gewicht des ungelöst bleibenden Goldes bestimmt.

Man kann aber auch das Salz mit Schwefelsäurehydrat übergiessen, wobei es unter Blausäureentwicklung zersetzt wird, dann das Ganze zur Trockne bringen, den Rückstand anhaltend glühen, wägen, dann durch Wasser das schwefelsaure Kali ausziehen und das Gewicht des Goldrückstandes bestimmen. Man erhielt so:

	Durch Salzsäure.	Durch Schwefelsäure.			
Gold	67,69	68,002	68,20	1	68,37
Kalium	13,18	13,740	13,70	1	13,49
Cyan				2	18,14

Eine Controle für diese Analysen wurde gewonnen durch die Analyse des Goldcyanürs. Der durch Zersetzung des Doppelsalzes mittels Salzsäure erhaltne citrongelbe Niederschlag hinterlässt beim Glühen 88,13; 88,22; 88,21 p. c. chemisch reines Gold (eine Cupellationsprobe gab einen kleinen Ueberschuss, wegen eines geringen Silbergehalts im Blei). Bestimmte man nach der Methode von Varrentrapp und Will den Stickstoffgehalt, so ergab sich das aus dem erhaltnen Platinsalmiak berechnete Cyan zu 11,26 und 11,4 p. c. Diese Zahlen stimmen vortrefflich mit der Formel Au Cy für das Goldcyanür, welche 88,32 Au und 11,61 Cy fordert. Im Kalium-Goldcyanür theilen sich demnach Kalium und Gold ganz gleich in den Cyangehalt, und die Himly'sche Formel bestätigt sich vollkommen.

Das Kalium-Gold-Cyanür bildet sich übrigens in ganz gleicher Zusammensetzung, man mag nun die Goldauflösung unter Anwendung von Goldoxyd, Aetzkali und Cyankalium oder aus Goldchlorid, Aetzkali und Cyankalium dargestellt haben; in beiden Fällen fällt auch Salzsäure sogleich aus der Lösung das citrongelbe Goldcyanür. Die

Digitized by Google

Gegenwart von Chlorkalium ist für die Vergoldung ganz indifferent, und es kommt nur darauf an, dass das beschriebne Kalium-Gold-Cyanür vorhanden sei, welches sich übrigens in heissem Wasser ungleich besser auflöst als in kaltem.

Das citrongelbe Goldcyanür wird von Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser selbst im Kochen nicht verändert, aber durch ätzende und kohlensaure Alkalien und durch Schwefelsäure wird es grün. Salzsäure stellt die gelbe Farbe wieder her. (*Bullet. phys. math. de l'Acad. de Petersb. T. II. p.* 289—296.)

Ueber Vierfach Schwefelammonium, von J. Fritzsche.

Leitet man in die Flüssigkeit, aus welcher das Fünffach Schwefelammonium (Centralbl. 1841. p. 775) krystallisirt ist, unter steter Abkühlung derselben abwechselnd Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas, so gesteht dieselbe endlich zu einem schwefelgelben krystallinischen Magma; bei Erwärmung geht die Verbindung unter Entwicklung von etwas gasförmigem Schwefelwasserstoffammoniak wieder in Auflösung und krystallisirt dann beim Erkalten und schwefelgelben, durchsichtigen Krystallen. Dieselben halten sich jedoch nur, wenn sie mit Mutterlauge befeuchtet und von einer mit Schwefelwasserstoffammoniak gesättigten Atmosphäre umgeben sind. Bringt man sie an die Luft und trocknet sie durch Fliesspapier, so entwickeln sie Schwefelammonium, werden erst roth und dann hellgelb, wie fein zertheilter Schwefel. Bei dieser Veränderlichkeit können die Analysen nicht völlig genau ausfallen. Die wässrige Lösung der Verbindung wurde theils mit Salzsäure versetzt und der erhaltne Schwefel und Salmiak bestimmt, theils durch salpetersaures Bleioxyd niedergeschlagen, das gefällte höhere Schwefelblei durch Zusatz von etwas Schwefelsäure zersetzt, der überschüssige Schwefel durch Kochen mit schwefligsaurem Natron entfernt und aus dem rückständigen Schwefelblei der Schwefelwasserstoff berechnet. Man erhielt so:

Ammoniak	20,44	20,62		1	20,79
Schwefelwasserstoff			20,22	1	20,71
Schwefel	57,95	57,22		3	58,50
					100,00

Es ergiebt sich hieraus, da der Verlust noch kein Fünftel Atom Wasser beträgt, dass die Verbindung = NH_4S_4 ist, aus 22 Ammonium und 78 Schwefel besteht und ein Atomgewicht = 1031,61 hat.

Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich; concentrirte Lösungen halten sich gut, verdünnte trüben sich, selbst bei Anwendung luftfreien Wassers, durch Abscheidung von Schwefel, besonders in der Wärme; dabei wird die über dem Schwefel stehende Flüssigkeit endlich klar und verändert sich nun bei längerem Stehen in verschlos-

Digitized by Google

senen Gefässen nicht weiter. Der ausgeschiedene Schwefel befindet sich in dem Zustande S_γ, wird aber allmälig krystallinisch und zu S_α. Die ausgeschiednen Schwefelmengen sind nicht constant.

In Alkohol löst sich die Verbindung bei Luftausschluss leicht und unzersetzt auf, aber die Lösung zersetzt sich an der Luft noch schneller, als die wässrige, wobei sich neben der Abscheidung krystallinischen Schwefels noch ein eigenthümliches, aromatisch riechendes Product bildet.

In der Hitze geräth die Verbindung, ohne zu schmelzen, auf der Oberfläche in starkes Kochen, die Krystalle überziehen sich mit einer Schicht geschmolznen Schwefels und die kalten Gefässwände mit einem blättrigen Ueberzuge von wasserfreiem Schwefelwasserstoffammoniak.

Es gelang nicht, durch fortgesetztes Einleiten von Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas in die Mutterlauge der vorigen Verbindung auch dreifach und zweifach Schwefelammonium in fester Gestalt darzustellen. Es bildeten sich dabei grosse farblose Blätter von wasserfreiem Ammoniumsulfhydrat. Als man die davon abgegossene Flüssigkeit auf ihren Gehalt an Schwefel und Ammoniak prüfte und noch so viel Schwefel zusetzte, als zu Bildung von zweifach Schwefelammonium nöthig war, so krystallisirte nach einiger Zeit vierfach Schwefelammonium. (*Bullet. phys. math. de l'Acad. de Petersb. T. II. p.* 237—240.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse des Längeneibades im Kanton Bern (Oberamt Schwarzenburg), von Pagenstecher. Das Wasser ist kalt, farb- und geruchlos, von schwachem Eisengeschmack, an der Luft setzt es Eisenoxydhydrat ab (daher von der rothen Farbe des Absatzes von den Einwohnern „Kupferwasser" genannt). 16 Unzen enthalten: 0,818 Cub." Stickstoffgas, 0,096 c." Sauerstoffgas, 1,585 c." Kohlensäuregas; 1,3673 Gran kohlens. Kalk, 0,0562 kohlens. Magnesia, 0,1115 Kieselerde, 0,0880 Eisenoxyd, 0,0412 phosphors. Kalk, 0,0242 phosphors. Kali und Natron, 0,0039 Chlornatrium, 0,0979 quellsalzsaure Salze und Spuren von Kupfer. (*Schweiz. Zeitschr. f. Medicin u. s. w.* 1843. *No.* 6.)

Analyse des Heustrichwassers im Kanton Bern, von Pagenstecher. Dieses am südöstlichen Abhange des Niesen entspringende, kalte, nach Schwefelwasserstoff riechende und schmeckende Wasser gehört in die Classe der alkalischen Schwefelwässer und ist besonders charakterisirt durch seinen grossen Gehalt an kohlens. und schwefels. Natron und seine verhältnissmässige Armuth an kohlens. Erden. Es enthält in 216 Unzen: 11,4 Cub." Stickstoffgas und 3,166 Cub." Schwefelwasserstoffgas; ferner 72,36 Gr. doppelt kohlens. Natron, 25,36 Gr. wasserfr. schwefels. Natron, 0,07 kohlensaures Kali, 2,09 kohlens. Kalk, 0,55 kohlens. Magnesia, 0,78 Chlornatrium, 1,25

Digitized by Google

Kieselerde, 0,45 phosphors. Kalk, 0,15 Eisenoxyd und Spuren von organischer Substanz. (*Schweiz. Zeitschr. f. Medicin u. s. w.* 1843. *No.* 9.)

Falsche Sternschnuppen. Auch H. Hoffmann hat Gelegenheit gehabt, jene gallertartigen Massen zu untersuchen, die sich zuweilen des Morgens auf Aeckern und Wiesen finden, und welche, weil sie zuweilen zufällig von Schnecken bewohnt werden, von Brandes mit der Ackerschnecke in Causalnexus gebracht worden sind, von Mulder dagegen, der darin Protein, Schleim, Milchsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Chlor, Natron und Kalk fand, von Fröschen hergeleitet werden. Letzterer Ansicht schliesst sich der Verf. an, welcher ausser den von Mulder angegebenen Stoffen noch Schwefel, Eisenoxyd und Kieselsäure fand; weder Kasein noch flüssiges Eiweiss sind vorhanden. Die mit Essigsäure, Alkohol und Aether ausgezogene und bei 120° getrocknete Substanz enthielt, nach Abzug der Asche, welche 2,46—2,5 p. c. beträgt, 47,574—46,25 C und 6,756—6,86 H, natürlich auch Stickstoff, der nicht bestimmt wurde. Die frische Masse ist dem Glaskörper des Auges ähnlich, cylindrisch und an ein Gekröse befestigt, welches die zarte und fasrige Structur einer porösen Haut hat, aber unter dem Mikroskop keine bestimmten Gefässe oder Blutkörperchen, dagegen schwarze verästelte Linien mit schwarzen Pigmentflocken und einige Körnchen zeigt, welche den Schleimkugeln des Menschen ähnlich sind. (*Ann. der Chem. u. Phys. XLIX. p.* 240—242.)

Analyse des Mineralwassers zu Driburg und des Herster Brunnens bei Driburg, von Varrentrapp. Das Wasser der Trinkquelle zu Driburg hat eine Temperatur von 8¾° R., ein spec. Gewicht = 1,00449, ist klar, perlt stark, setzt beim Stehen an der Luft, noch schneller beim Erwärmen unter Entwicklung von Kohlensäure einen aus kohlensaurem Kalk und Eisenoxyd (bei starkem Verdampfen des Wassers auch Gyps) und Spuren von Thonerde, Mangan, Phosphorsäure, Kieselerde, Quells. u. Quellsalzsäure bestehenden Niederschlag ab. Ihm ist in seinen Eigenschaften das Wasser des eine Stunde von Driburg entfernten Herster Brunnens sehr ähnlich. Beide enthalten in 16 Unzen:

	Driburg.	Herst.
Freie Kohlensäure	51,6 C."	50,35 C."
Chlorkalium	0,253 Gran.	0,409 Gran.
Chlornatrium	1,120 „	0,069 „
Schwefels. Natron	3,030 „	4,177 „
— — Magnesia	0,842 „	2,803 „
— — Kalk	12,547 „	9,662 „
Kohlens. Eisenoxydul	0,345 „	0,120 „
Kohlens. Kalk	7,088 „	9,192 „
Thonerde	0,023 „	Spuren „
Kieselerde	0,004 „	Spuren „
Quellsäure	Spuren „	Spuren „
Freie Kohlensäure	23,766 „	23,162 „

(*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 231—236.)

Darstellung von Benzoësäure, nach Wöhler. Man löst Benzoë in ihrem gleichen Vol. höchst rectif. Weingeist auf, versetzt die noch heisse Lösung mit so viel rauchender Salzsäure, dass sich das Harz auszu-

Digitized by Google

scheiden beginnt, und destillirt so lange, als noch Benzoëäther übergeht, indem man, wenn die Masse zu dick wird, etwas heisses Wasser zusetzt. Das Destillat wird mit Aetzkali digerirt, zuletzt zum Sieden erhitzt und durch Salzsäure gesättigt; beim Erkalten kryst. die Benzoësäure. Auch das nach Beendigung der Destillation noch heiss vom Harze abgegossene Wasser setzt beim Erkalten Benzoësäure ab. Die so erhaltne Säure hat ganz den Benzoëgeruch der Benzoëblumen. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 245.)

Analyse des Chamillenöls, von Bornträger. Das aus reinen Chamillenblumen destillirte Oel behält bei Rectification mit Wasser von Anfang bis Ende seine tiefblaue Farbe, ohne dass sich das Wasser färbt. Das blaue Oel ist in Alkohol und Aether mit blauer Farbe löslich. Schüttelt man das neben dem Oel übergegangene Wasser mit Aether, so hinterlässt dieser beim Verdunsten eine kleine Menge eines farblosen Oels, welches ganz anders riecht, wie das blaue. Das blaue Oel wird bei 0° ganz dick, scheidet aber kein Stearopten ab, obgleich man im käuflichen Oele, wenn es sehr dick ist, zuweilen farblose Blättchen bemerkt. Ein 14 Tage lang über Chlorcalcium entwässertes Oel enthielt:

C	79,85	79,81	79,56	78,28
H	10,60	10,69	10,83	
O	9,55	9,50	9,61	

Die letzten beiden Analysen sind mit der ersten und letzten Portion eines für sich destillirten Oeles angestellt. In der Retorte blieb ein brauner, harziger Rückstand; das Gas des Oeles ist farblos. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 243.)

Mannitgehalt des *Agaricus piperatus*. Knop u. Schnedermann untersuchten diesen wegen seines scharfen Geschmacks bekannten Pilz. Sie fanden dabei wieder bestätigt, was schon Pelouze sagte, dass Braconnot's Schwammzucker wahrscheinlich nur ein Gemenge von Mannit mit gährungsfähigem Zucker ist. Der genannte Pilz liefert, wenn man den ausgepressten Saft mit Bleizucker fällt, das Blei entfernt, das Filtrat abdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand wiederholt mit Alkohol und Thierkohle behandelt, eine ziemliche Menge farblosen Mannits. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 243.)

Ekrar nennen die Türken die Blätter der *Mandragora*, welche während der Blüthezeit gesammelt, an Fäden getrocknet und dem *Jumpeki* (türkischem Tabak) zugemischt werden, um zu berauschen. Der Rausch ist ein sehr fröhlicher und leicht vorübergehender. (Landerer in *B. Rep. XXXI. p.* 290.)

Knight's Gasapparat zu Darstellung kohlensaurer Wässer, welcher im *Pharm. Journ. V. II. p.* 649 und daraus in *B. Rep. XXXII. p.* 370 beschrieben und abgebildet ist, kommt in seiner ganzen Einrichtung, bis auf völlig unwesentliche Nebendinge, mit dem von uns bereits im Centralblatt 1837. p. 647 beschriebenen und abgebildeten Apparate von Bakewell überein.

Pilulae mercuriales ferrugineae. Die Formel dieser von Collier gegen Bubonen und gegen Scropheln bei schwächlichen und chlorotischen Individuen angewendeten, aber eben so gut, wie andere Mercurialia, Salivation erregenden Pillen ist folgende: 4 Gr. Eisenoxyd, 8 Gr. metall. Quecksilber und

Digitized by Google

12 Gr. Rosenconserve werden bis zur völligen Extinction des Quecksilbers verrieben und dann unmittelbar Pillen daraus gemacht. (*Gaz. des hopit.* 1843. *No.* 150.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Pharmaceutisches Institut in Bonn.

Um Ostern und Michael kann die Aufnahme neuer Mitglieder Statt finden. Junge Leute, die sich eine gründliche pharmaceutische Bildung erwerben wollen, belieben sich in portofreien Briefen zu wenden an den

Bonn, im Januar 1844. **Vorstand,**

Dr. *Clamor Marquart.*

Anzeige.

Bei dem ausgebreiteten Rufe, welchen sich die **pharmaceutischen Zinnapparate** aus der Fabrik von **F. A. Wolff** in **Heilbronn** schon geraume Zeit im In- und Auslande verschafft haben, erscheint eine weitere Anpreisung derselben fast überflüssig. Indessen mag neben den Empfehlungen Anderer eine kurze Notiz über dessen Dampf-, Koch- und Dampf-Destillirapparate hier vielleicht eine geeignete Stelle finden.

Sie zeichnen sich nach vielfacher Ueberzeugung durch dauerhafte, pünktliche und hübsche Arbeit aus, worin gewiss Alle, welche dieselben näher kennen, übereinstimmen werden. Auch ist in der Regel eine Auswahl hiervon in verschiedenen Sorten vorhanden, — bereichert mit den zweckmässigsten Veränderungen der Neuzeit, unter denen ich nach dem ausdrücklichen Wunsche des Verfertigers auf die vereinfachte Construction der Destillir-Kessel aufmerksam mache. Ausserdem ist derselbe im Stande, jede gewünschte Aenderung an diesen Apparaten zu treffen, so wie den gewöhnlichen Destillir-Blasen die Einrichtung zur Dampf-Destillation und Dampf-Kochung zu geben

Die Preise derselben gehen nach dem Grade ihrer Vollständigkeit und Eleganz von 375 Fl. abwärts, bis zu 70 Fl. für einen einfachen Dampf-Destillirapparat, welcher bei einem Mehraufwande für die Dampf-Kocheinrichtung mit circa 50 Fl. — übrigens unter Rücksichtnahme auf Kostenersparniss — für mittelmässige Geschäfte vollkommen genügt. Für solche von etwas grösserer Ausdehnung kann noch eine Dampf-Wanne zu 1 Schale, nebst Luftheizungs-Canal für den Trockenkasten damit in Verbindung gebracht werden.

Besondere Erwähnung verdienen noch dessen Mensuren mit erhabenen Ringen und Scala.

Von diesen sämmtlichen und andern hierher gehörigen Gegenständen finden sich Zeichnungen mit der nöthigen Erläuterung den Preislisten beigefügt.

Das Pfund verarbeitetes Zinn kostet — wie anderwärts — 1 Fl. 20 Xr.; ein Preis, der allerdings der allgemeinen Verbreitung dieser Apparate etwas hinderlich sein möchte, jedoch mit der Solidität der Waare so ziemlich im Verhältniss zu stehen scheint.

Goeppingen, im März 1844. **G. Zwink.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

24. April 1844. № 17.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber Einwirkung der Schwefelsäure auf Blutlaugensalz und Darstellung der medicinischen Blausäure, von THAULOW. — Ueber die Allotropie mehrer einfachen Körper, von BERZELIUS. (Schluss.) — CHEVANDIER über Zusammensetzung und Ertrag der Hölzer, mit Beziehung auf Forstcultur. — Ueber Darstellung des Osmiums und Iridiums und osmigsaures Kali, von ED. FREMY. — Ueber die *Condaminea utilis* und ihr Harz, von GOUDOT. — Ueber das krystallisirbare Harz des Calophyllum, von LEWY. — Ueber die Producte der trocknen Destillation von Schwefelcyanmetallen, von GERHARDT.

KL. MITTH. Untersuchung eines Pfeilgiftes von Caracas, von PEDRONI. — *Mouches de Milan* (mailänder Zugpflästerchen). — *Texas Sarsaparilla*. — Bereitung des Chlorwassers nach KELLER. — Untersuchung der Wurzel von *Epilobium angustifolium*, von REINSCH. — Analyse der Augenheilquelle bei Bliesen, von RIEGEL. — Neutrale arseniksaure Ammoniak-Kalkerde.

Ueber Einwirkung der Schwefelsäure auf Blutlaugensalz und Darstellung der medicinischen Blausäure, von THAULOW.

Als Resultate dieser Arbeit, welche von der Ansicht LIEBIG's, dass das Cyaneisenkalium bei Einwirkung der Schwefelsäure zunächst nur die Ferrocyanwasserstoffsäure abgebe, die dann wieder in Blausäure und in weisses, kaliumhaltiges, an der Luft durch Sauerstoffabsorption (?) blau werdendes Cyaneisen zerfalle, und dass man als Maximum $^4/_5$ aller in dem Salze enthaltenen Blausäure erhalte, bedeutend abweichen, ergeben sich folgende:

Die Hauptursache der mangelnden Constanz im Gehalte der officinellen Blausäure liegt in der langsamen Destillation, wodurch die freiwillige Zersetzung der Säure während des Processes befördert wird. Destillirt man rasch, so erhält man stets ein Maximum an Blausäure, und dieses beträgt genau $^3/_4$ von der Blausäure des Cyankaliums, während das Cyaneisen ganz unzersetzt bleibt. Auf dieses Resultat ist die Menge der Schwefelsäure ganz ohne Einfluss, sobald sie nur nicht weniger beträgt, als $^3/_4$ Aeq. auf jedes Aeq. Cyankalium. Bei der Zersetzung scheidet sich, wenn man die kalte Mischung allmälig er-

Digitized by Google

hitzt, bei 60° ein grüner pulverförmiger Körper — welcher ein kalihaltiges Cyaneisen ist, das sich bei Berührung mit Schwefelsäure ohne alle Sauerstoffabsorption allmälig blau färbt — ab, aber erst bei 104—105°, nachdem die Flüssigkeit ins Kochen gerathen ist, beginnt die Blausäureentwicklung. Letztere ist beendigt, noch ehe die Flüssigkeit in der Retorte dick wird. Man hat dann ein Destillat, welches ausser Blausäure stets etwas Ammoniak enthält (während im mit übergehenden Wasser auch etwas Ameisensäure enthalten ist), und in der Retorte eine vollkommen eisenfreie saure Flüssigkeit und den erwähnten grünen Niederschlag, der alles Eisen enthält. Jedenfalls wird also das Blutlaugensalz zuerst in Cyankalium und Cyaneisen zerfällt, ehe die Entwicklung der Blausäure beginnt, und von der Zersetzung des Cyankaliums beim Kochen und der Blausäure in Berührung mit Schwefelsäure rühren das Ammoniak und die Ameisensäure her. Das Cyanammonium im Destillate aber ist der Grund der leichten Zersetzbarkeit der Blausäure, welche durch Gegenwart einer Mineralsäure verhindert wird. Hiernach würde man folgende Vorschrift zu Darstellung einer constanten medicinischen Blausäure geben können: 153 Gran reines Cyaneisenkalium, 76 Gr. concentrirte Schwefelsäure* und 4 Unzen Wasser werden in einer Retorte gemengt, diese unter einem stumpfen Winkel mit einem Kühlrohre, letzteres wieder mit einer Vorlage verbunden, welche 1 Unze destillirtes Wasser enthält. Die Retorte wird nun in einem so concentrirten Chlorcalciumbade erhitzt, dass der Kochpunkt etwa bis 130° steigen kann; man erhitzt bis 125° und destillirt bei dieser Temperatur 15—20 Minuten, dann bricht man ab, bringt das Destillat durch Wasserzusatz auf 3 Unzen 6 Drachmen 36 Gran und setzt 3 bis 4 Tropfen Schwefelsäure zu. Diese Säure enthält 1½ p. c. wasserfreier Säure und 5 Tropfen derselben sind gleich 2 Tropfen des *Acid. hydrocyan. alcoholis.* der norwegischen Pharmakopöe.

Die zum Belege dienenden Versuche und Beobachtungen des Verfassers sind folgende:

Die Versuche wurden angestellt mit Anwendung von reinem Ferrocyankalium und mit reiner Schwefelsäure von 1,82 spec. Gewicht. Sie wurden ausgeführt mit Hülfe des Liebig'schen Kühlapparates, mit welchem eine tubulirte Glasretorte auf die Art verbunden war, dass der Hals der Retorte mit dem Kühlrohre einen Winkel von ungefähr 145 Graden bildete. Die Retorte wurde schwimmend erhalten in einer mit kochender Chlorcalciumlösung angefüllten Schale, und als Vorlage diente ein Becherglas mit einer verdünnten Silberlösung, indem das unterste Ende des Kühlrohrs beständig einige Linien unter der Oberfläche der Auflösung gehalten wurde. Da bei der augenblicklichen Zersetzung der überdestillirenden Blausäure genau begränzte Ströme von weissem Cyansilber sich bildeten, so konnte

---

* Ein kleiner Ueberschuss wegen der nicht ganz constanten Stärke der sogenannten concentrirten Schwefelsäure.

Digitized by Google

auch der Gang der Operation genau verfolgt werden. Zuerst nahm man 51 Gr. Blutlaugensalz (worin 19,7 wasserfreie Blausäure) und 26 Gr. Schwefelsäure von 1,82. Dabei erhielt man 9,62 Gr. wasserfreie Blausäure.

Zu den folgenden Versuchen wurde so viel Schwefelsäure angewendet, dass die Basen gerade in doppeltschwefelsaure Salze verwandelt werden konnten.

Mit dieser Quantität wurde dreimal die Destillation vorgenommen, indem die Operation immer so lange fortgesetzt wurde, als sich noch Cyansilber in der Vorlage bildete. Die Menge der wasserfreien Blausäure betrug 9,52, 9,73 und 9,19 Gran. Jedoch ist die Blausäuremenge nur dann nahe constant, wenn die Destillation nicht bis zur vollkommenen Trockenheit des Residuums fortgesetzt, sondern unterbrochen wird, sobald die Bildung des Cyansilbers in der Vorlage aufgehört hat. Verdünnt man die Schwefelsäure mit 1½ bis 2 Unzen Wasser, und geht die Destillation ununterbrochen rasch vorwärts, so ist die Mischung in der Retorte noch vollkommen flüssig, wenn die Production von Cyansilber aufgehört hat. Filtrirt man das Fluidum in der Retorte vom Sedimente ab, so findet man in demselben keine Spur von Eisen oder Cyan, und das Sediment selbst behält seine grüne Farbe, welche es bei der ersten deutlichen Einwirkung der Schwefelsäure erhielt.

Auf andere Art verhält sich ein Versuch, der ebenfalls mit derselben Säure- und Salzmenge ausgeführt wurde, bei dem aber die Destillation bis zur Trockenheit des Residuums fortgesetzt wurde, und noch einige Zeit nachher (15 Minuten) wurde das Chlorcalciumbad im Kochen erhalten. In den ersten 10 Minuten blieb noch die Vorlage mit dem Kühlrohre in Verbindung, indem die Temperatur des Salzbades, welche während der übrigen Destillationszeit 125° C. nicht überstiegen hatte, bis 135° vermehrt wurde, und erst bei den letzten 5 Minuten wurde die Vorlage gegen ein Becherglas mit reinem Wasser umgetauscht, während das Chlorcalciumbad eine Temperatur von 140° C. erreicht hatte. Bei diesem Versuche betrug die Menge der wasserfreien Blausäure 10,21 Gran. Aber auch das Wasser des Vorlageglases enthielt, ausser viel freier Schwefelsäure, etwas Cyan und noch einen Körper mit einem stechenden Geruche, hinsichtlich dessen Th. nicht im Stande ist, mit Sicherheit nachzuweisen, ob derselbe von Ameisensäure, oder von schwefliger Säure, oder vielleicht von einer Mischung beider herrührte.

Der Retortenrückstand hatte, gleich nachdem das Feuer unter der Retorte war weggenommen und diese vom Kühlrohre gelöst worden, ein poröses Aussehen und eine Farbe, welche durchaus der des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks gleich war. Es wurde mit 2 Unzen Wasser übergossen und darauf vollständig ausgewaschen, worauf er 18 Gran eines Körpers von der schönsten blauen Farbe lieferte, welche jedoch nicht mit der des Berlinerblaus Aehnlichkeit hatte, sondern eher wie Indigo aussah. Das aufgegossene Wasser war, nachdem es von dem blauen Residuum abfiltrirt war, vollkom-

Digitized by Google

men klar und farblos, aber reagirte stark sauer. Zufälliger Weise wurde Th. daran verhindert, sogleich den Inhalt desselben genauer zu untersuchen, und als er nach 3—4 Stunden diese Untersuchung beginnen wollte, war es gelb deworden und glich einer concentrirten Auflösung von Blutlaugensalz. Die Auflösung wurde jetzt direct der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt. Nach Verlauf einiger Minuten fing gleichsam in der Mitte des Fluidums eine schwache hellblaue Wolke sich zu bilden an, welche schnell an Grösse zunahm, und ehe eine Stunde verflossen war, war die Flüssigkeit undurchsichtig geworden und zeigte jetzt die schönsten Nüancen von Blau und Violett durch das Grüne zum Bräunlichrothen, je nachdem das Glas gegen das einfallende oder das reflectirte Licht gehalten wurde. Nachdem es zwei Tage ruhig gestanden hatte, hatte sich eine geringe Menge eines dunkelblauen Niederschlages gebildet, und jetzt wurde bei der Filtration wieder eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten.

In dieser Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure genau mit kohlensausem Kali gesättigt. In der dadurch gebildeten neutralen Auflösung wurde kein Eisen gefunden; dagegen brachte die Flüssigkeit selbst Niederschläge hervor, nämlich in Kupfersalzen einen schmuzig graubraunen; in Eisenoxydsalzen einen schön grünen; in Eisenoxydulsalzen einen schmuzig grünen, der durch Hinstehen sich nicht veränderte; in Silbersalzen einen schmuzig braunen Niederschlag, welcher beim Uebergiessen mit Salpetersäure Kohlensäure entwickelte nnd ein schwereres schmuzig gelbes Pulver zurückliess. In Zinksalzen bildete die angeführte Flüssigkeit kein Präcipitat; hingegen brachte sie, nach Zersetzung mit salpetersaurem Baryt, in Bleisalzen einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag hervor.

Bei diesen Versuchen hatte der Verf. die Beobachtung gemacht, dass Cyansilber in verdünnter Salpetersäure etwas löslich sei. Da sich nun bei der Bildung von Cyansilber aus salpetersaurem Silber stets etwas freie Salpetersäure bilden muss, hielt man es für nöthig, die vom Cyansilber abfiltrirte Flüssigkeit zu prüfen. Sie enthielt nie Cyansilber, wohl aber gab sie constant beim Abdampfen einen kleinen Rückstand eines Ammoniaksalzes. Das Ammoniak hätte möglicherweise ein Resultat der Einwirkung einer Wasserstoffsäure auf salpetersaures Salz sein können, wie es sich auch bei Zersetzung salpetersaurer Salze durch Schwefelwasserstoff bildet. Doch machen es die folgenden Versuche wahrscheinlicher, dass dasselbe von einer Zersetzung von Cyankalium und Blausäure herrührt.

Berechnet man, wie viel von der zu den angeführten Versuchen angewandten Schwefelsäure von 1,82 spec. Gewicht erforderlich ist, um mit der Kalimenge in 51 Gran Blutlaugensalz ein neutrales Salz zu bilden, so findet man, dass hierzu 25,4 Gran nöthig sind. Es wurden nun zwei Destillationsversuche angestellt mit 27,83 Gran, und zwei andere mit 25,4 Gran Schwefelsäure von 1,82 spec. Gewicht. 27,83 verhalten sich nämlich zu der stöchiometrischen Menge 25,4 Gran, wie 26 Gran „Einfach-“ Schwefelsäurehydrat zu der für eine

Digitized by Google

vollständige Neutralisation des Kaliums im Blutlaugensalze erforderlichen stöchiometrischen Menge 23,738 Gran von dieser Säure.

Bei allen diesen Versuchen fand man gleich constant Ammoniak in der Flüssigkeit, von welcher das Cyansilber war abfiltrirt worden, und aus welcher das überschüssige Silber durch Chlorwasserstoffsäure war abgeschieden worden. Sie wurden mit der Veränderung ausgeführt, dass die Schwefelsäure mit anderthalb Unzen Wasser verdünnt wurde, und dass mittels einer tubulirten Retorte ein Thermometer angebracht wurde, wobei die Operation sogleich unterbrochen wurde, sobald die Bildung von Cyansilber in der Vorlage aufhörte*.

(Der Schluss folgt im nächsten Stück.)

Ueber die Allotropie mehrer einfachen Körper, von Berzelius.

(Schluss.)

Das Zinn, welches in mancher Hinsicht dem Verhalten des Titans folgt, hat ein Oxyd, welches mit der Titansäure isomorph ist, und in ganz denselben zweierlei isomeren Modificationen vorkommt wie die Titansäure.

Iridium und Osmium können, künstlich reducirt, nicht von dem hohen specifischen Gewicht erhalten werden, welches sie als Producte des Mineralreichs auszeichnet, auch nicht in jenem Zustand von Indifferenz gegen Reagenzien, welcher so weit geht, dass sie sich nicht einmal in Weissglühhitze mit andern schmelzenden Metallen verbinden lassen, sondern mit unverändertem Zusammenhange und unveränderter Form davon absondern, wenn das Metall aufgelöst wird. Es glückt uns auch nicht, sie durch Kunst in diesen allotropischen Zustand zu versetzen, so wenig wie die Kohle in Diamant zu verwandeln.

Dagegen verbrennt das Osmium, in der Form, in der wir es bei unsern Versuchen erhalten, bei Erhitzung leicht zu einem flüchtigen Oxyd. Ueberdiess hat das Osmium niedrigere Oxyde als dieses. Diese werden durch Wasserstoff ohne äussere Wärme reducirt, wogegen das flüchtige Oxyd unverändert in Wasserstoffgas sublimirt werden kann, und sich erst reducirt, wenn man das Gemenge von beiden Gasen durch ein glühendes Rohr leitet. Diess widerstreitet dem gewöhnlichen Verhalten.

Iridium, reducirt durch Ameisensäure auf nassem Wege, ist,

---

* Es ist hinsichtlich der Reaction auf Ammoniak vielleicht nicht unnöthig, zu bemerken, dass diese Reactionen durch Versuche mit der vierfachen Quantität des angegebenen Verhältnisses an Material erhalten wurden. Nur der leichtern Uebersicht wegen sind sämmtliche Zahlengrössen auf 51 Gran Ferrocyankalium reducirt worden.

Digitized by Google

nach Döbereiner, löslich in Königswasser. Das auf trocknem Wege reducirte, obgleich ebenfalls pulverförmig, ist darin unlöslich. So wie es im Mineralreich vorkommt, verbunden mit einem Fünftel Platin, hat es das specifische Gewicht des Platins; aber so wie es durch Kunst erhalten wird, geht sein specifisches Gewicht selten bis 16,0. Platin und Iridium haben gleiches Atomgewicht; sie müssten also auch gleiche specifische Wärme besitzen. Aber das Platin mit dem specifischen Gewicht 22,55 hat, nach Regnault, die specifische Wärme 0,03243, nahe übereinstimmend mit Dulong und Petit's Versuchen, wogegen das auf künstlichem Wege reducirte Iridium von nicht ganz dem specifischen Gewicht 16,0 eine specifische Wärme von 0,03683 hat. Diess Iridium unterscheidet sich von dem natürlichen durch Charaktere, welche zwei verschiedene allotropische Zustände bezeichnen, und fügt man hierzu den zuvor erwähnten, in welchem das Iridium sich in Königswasser löst, so sieht es wirklich aus, als hätte das Iridium drei allotropische Zustände.

Was aber vom Iridium gilt, muss aller Analogie nach auch vom Platin, Palladium und Rhodium vermuthet werden, obwohl es bisher der Erfahrung entgangen ist.

Das Kupfer, reducirt durch Wasserstoffgas bei einer noch nicht bis zum Glühen gehenden Temperatur, verwandelt sich an der Luft im Kurzen durch seine ganze Masse hin in Kupferoxydul; und wenn man es eine Weile mit einer abgepassten Menge Schwefel zusammenreibt, so vereinigt es sich damit, nach Böttger's Erfahrung, unter Feuererscheinung zu Schwefelkupfer. Reducirt man dagegen das Kupferoxyd durch Wasserstoffgas im Glühen, jedoch weit unterhalb der Temperatur, bei welcher das Kupfer zu erweichen und zu schmelzen beginnt, so bleibt das Kupfer Jahre lang ganz unverändert an der Luft, und lässt sich, ohne Zutritt äusserer Wärme, nicht mit Schwefel verbinden*. Eisen, Kobalt und Nickel, unterhalb der Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirt, entzünden sich nach dem Erkalten, wenn sie an die Luft kommen, und schüttet man sie sogleich in Wasser, um der Entzündung vorzubeugen, so entzünden sie sich, wenn sie, herausgenommen, nahe zu trocknen beginnen. Vergleicht man dies Verhalten mit dem in Glühhitze reducirten Eisen und mit Eisen in dem Zustande, wo es als Leiter einer hydro-elektrischen Stroms Sauerstoffgas giebt, ohne sich zu oxydiren, so möchte es wohl aussehen, als rührten diese Verschiedenheiten in den Eigenschaften von etwas anderem her, als von einer Verschiedenartigkeit des mechanischen Zustandes.

Wenn phosphorsaures Eisenoxyd mit Kohle in einer Probirtute reducirt wird, so bekommt man bekanntlich einen Regulus von Phosphoreisen. Beide Bestandtheile desselben gehören zu denen, welche

---

* Hier ist auch an den Zustand zu erinnern, in den das Kupfer durch gelindes Glühen in einen anhaltenden Strom von Ammoniakgas versetzt wird. Es ist nach dem Erkalten hellgrau, äusserst spröde und von körnigem Bruch.

Digitized by Google

grosse Begierde zur Verbindung mit Sauerstoff haben, und die Producte der Verbindung mit Sauerstoff haben eine ausgezeichnete Neigung zur gegenseitigen Vereinigung. Dessen ungeachtet wird diese Verbindung, das Phosphoreisen, beim Glühen äusserst schwer oxydirt, gar nicht von verdünnten Säuren angegriffen, und wenn es von Salpetersäure oxydirt werden soll, muss diese ganz stark sein, das Phosphoreisen fein gepulvert und lange damit gekocht werden.

Das Mangan hat bekanntlich nach der Reduction mit Kohle in der Esse die Eigenschaft sich zu oxydiren, ohne Zutritt äusserer Wärme, sowohl an der Luft als, unter Wasserstoffentwicklung, in Wasser. Aber Sefström hat die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass wenn es mit Kieselsäure reducirt wird, so dass man eine Verbindung mit 6 bis 8 Procent Kieselgehalt bekommt, ein Regulus entsteht, welcher im Ansehen nicht von dem gewöhnlichen abweicht, allein nicht nur der eben erwähnten Eigenschaften ermangelt, sondern auch Glühhitze aushält, ohne sich zu oxydiren, und nicht von Königswasser angegriffen wird. Bei einem so überwiegenden Gehalt von Mangan kann aber der Mangel an Oxydirbarkeit nicht dem mechanischen Grunde zugeschrieben werden, dass eine Haut von Kieselsäure gebildet sei, welche das darunter liegende schütze; denn ein viel kieselhaltigeres Platin löst sich leicht in Königswasser. Der Grund liegt in den veränderten Eigenschaften der Materie, und es scheint, als hätte der Kiesel, im Zustande als Si_β, das Vermögen, das Mangan in den Zustand von Mn_β überzuführen, bei einer Temperatur, bei welcher das Mangan für sich seinen ursprünglichen allotropischen Zustand behält.

Wenn aber diess beim reguliniischen Mangan geschieht, so muss dieses ein entsprechendes Oxydul haben, worin Mn_β Radical ist, und die Kieselsäure mit dem Radical Si_β muss auch das Manganoxydul in diesen Zustand versetzen, und folglich ein ganz indifferentes kieselsaures Manganoxydul erzeugen können. Dadurch geht ein Licht auf über die Natur des nativen rothen Mangankiesels, $\dot{Mg}^3 \ddot{Si}^2$, welches gegen die Einwirkung der stärksten Säuren indifferent ist, auch wenn Salpetersäure als höher Oxydirendes hinzutritt.

Man muss nun nicht übersehen, dass das, was bei einem Metalle möglich ist, welches zu den positiveren gehört, das die Wissenschaft kennt, auch bei eben so stark oder stärker positiven eintreten kann, und wir haben sodann eine Erklärung von den vielen Silicaten mit starken Basen, als Alkalien und alkalischen Erden, Manganoxydul, Eisenoxydul u. m. a., welche bei Behandlung auf nassem Wege vollkommen indifferent sind gegen die stärksten Reagentien.

Daraus würde folgen, dass alle Grundstoffe einen allotropischen Zustand annehmen können, welcher dem hier angeführten entspricht und mit Bestimmtheit in C_β, Si_β, Cr_β u. Ti_β bekannt ist, und dass, wenn es auch nicht gelingt, einen Grundstoff isolirt in diesen Zustand zu versetzen, es doch geschehen kann, wenn er verbunden ist mit einem andern Grundstoff, der sich leichter in diesen Zustand bringen

Digitized by Google

lässt, sobald die Umstände eintreten, welche den letzteren Grundstoff in den mit β bezeichneten Zustand versetzen.

Auf diese Weise wird es begreiflich, weshalb die auf nassem Wege dargestellten Verbindungen der Antimonsäure, Titansäure, Tantalsäure, Kieselsäure u. m. a. mit Metalloxyden so leicht die Basen abgeben, während keine Spur davon ausgezogen werden kann, sobald die Verbindung durch Glühen in den andern Zustand getreten ist, weil der Uebergang des Radicals der Säure in den Zustand β auch für das Radical der Base den Uebergang in denselben Zustand mit sich geführt hat.

Ueberblickt man das grosse Feld der bisher bekannten zusammengesetzten unorganischen Körper, so findet man zahlreiche Beispiele von Verbindungen zwischen den Grundstoffen ungleicher Art, welche zu dem hier β genannten Zustand der Radicale zu gehören scheinen, und welche zeigen, dass der grösste Theil der bekannten Grundstoffe hierin eintreten könne. So z. B. zeigt das indifferente Chromchlorid, dass Salzbildner an diesem Zustande Theil nehmen können.

Die Schwerverbrennlichkeit der Stickstoffkohle kann davon herrühren, dass sie Kohle in der Form von C_β enthält. Aber die Schwerverbrennlichkeit des Phosphorstickstoffs lässt sich nicht anders erklären, als dadurch, dass der Phosphor darin, wie im Phosphoreisen, in dem indifferenten Zustande ist, den wir mit β bezeichnet haben. Will man weiter gehen, so lässt sich vermuthen, dass die vollkommene Indifferenz des Stickstoffs zu Verbindungen darin liege, dass er sich immer in diesem Zustande befindet, und dass, wenn er sich mit Sauerstoff oder Wasserstoff verbindet, Umstände ihn aus diesem versetzen müssen.

Unter andern Körpern sind in dieser Hinsicht bemerkenswerth die neulich von Balmain entdeckten Verbindungen von Bor u. Stickstoff mit Metallen. Selbst Kaliumverbindungen sind unlöslich in Wasser, Säuren, Königswasser, werden beim Glühen in trockner Luft nicht oxydirt, und beim gelinden Glühen in einem Strom von trocknem Chlorgas nicht verändert. (*Ann. der Ch. u. Pharm. LXI. p.* 1—17.)

Chevandier über Zusammensetzung und Ertrag der Hölzer, mit Beziehung auf Forstcultur.

Der Verf. hat in dem seiner Verwaltung übergebenen, 4000 Hectares Forsten umfassenden, Forstdistricte der Vogesen (Boden: Muschelkalk und Buntsandstein) eine ausgedehnte Reihe von Beobachtungen über die Zusammensetzung der Hölzer, den mittleren jährlichen Ertrag und die daraus sich ergebende Quantität von Kohlensäure und Wasser, welche aus der Atmosphäre, und von Salzen, welche aus dem Boden genommen werden müssen, begonnen. Er theilt

Digitized by Google

auszugsweise einige vorläufige Resultate mit. Die Elementaranalysen, mit Proben aus 600 Stères der verschiedenen Holzgattungen, welche im Winter 1842—1843 auf Buntsandboden gefällt wurden, angestellt, gaben im Mittel folgende Resultate nach Abzug der Asche:

	Buche.	Eiche.	Birke.	Zitterpappel.	Weide.
C	49,89	50,64	50,61	50,31	51,75
H	6,07	6,03	6,23	6,32	6,19
O	43,11	42,05	42,04	42,39	41,08
N	0,93	1,28	1,12	0,98	0,98

so dass hierdurch abermals die fast gleiche Zusammensetzung aller (bei 140° getrockneten) Holzarten bestätigt wird. — Aus den an 2 Stücken reinen Buchenwaldes während resp. 69 und 58 Jahren gemachten Betriebserfahrungen ergiebt sich der jährliche Zuwachs für 1 Hectare Buchenwald für den Wald des Fesches zu 9,st 224 u. 86 Stöcken (1 Stock von 0,906 M. Länge und 0,645 M. Umfang), für den Wald von Sandwoech zu 9,st 617 und 114 Stöcken. Nach sorgfältig angestellten Austrocknungsversuchen bei 140° und im trocknen Vacuo stellt jener jährliche Zuwachs an trockner Holzsubstanz ein Gewicht von 3555—3754 Kil. dar; darin sind enthalten:

	C.	H.	O.	N.	Asche.
Fesches	1754 Kil.	213	1507	33	48
Sandwoech	1854	225	1586	36	53

Ein Luftprisma von dem Querschnitt eines Hectare und der Höhe der Atmosphäre enthält 16900 Kil. Kohlenstoff, so dass also ein Wald der angegebenen Art in 9 Jahren den ganzen Kohlenstoffgehalt des über ihm ruhend gedachten Luftprismas erschöpfen würde. Nehmen wir an, dass die Zeit der Blatthätigkeit sich auf etwa 150 Tage beschränkt, so wird in dieser Zeit 1 Hectare Buchenwald täglich 12 Kil. Kohlenstoff aufnehmen; er nimmt diese aber zunächst aus einer Luftschicht von der Höhe des Waldes selbst. Setzen wir letztere zu 20 Metres, so sind in einem Prisma von 1 Hectare Grundfläche und 20 M. Höhe 32 Kil. Kohlenstoff enthalten, von dem also täglich über ⅓ absorbirt wird. Die Nothwendigkeit freier Luftcirculation für die Wälder ergiebt sich hieraus von selbst, so wie der ungeheure Einfluss derselben auf den Wechsel der Bestandtheile der Atmosphäre. Wenn die Bäume niedriger sind, bei etwa gleicher Stärke der Vegetation, so wird das Luftprisma, dem sie zunächst den Kohlenstoff entziehen, kleiner und das Verhältniss immer ungünstiger; daraus erklärt sich die Beobachtung, dass der jährliche Zuwachs — innerhalb der für die Vegetation überhaupt erspriesslichen Gränzen — mit der Höhe der Bäume wächst, so wie die Nothwendigkeit angemessener Lichtung junger Wälder zu Beförderung der Luftcirculation. (*Comptes rendus XVIII. p.* 140—144.)

Digitized by Google

Ueber Darstellung des Osmiums und Iridiums und osmigsaures Kali, von Ed. Fremy.

Der Verf. ist zu Darstellungsmethoden gelangt, welche auf gefahrlose und sichere Weise eine ziemlich bedeutende Ausbeute an reinem Osmium und an osmiumfreiem Iridium liefern. Er bediente sich dazu der Platinrückstände aus der Platinfabrik von Desmoutis in Paris.

Man mengt diese Rückstände mit ihrem 3fachen Gewichte Salpeter, trägt das Gemenge in einen grossen Tiegel ein und erhitzt es eine Stunde lang zum Rothglühen und giesst darauf die flüssige Masse auf eine Metallplatte aus, wobei man sich das Gesicht gegen die Einwirkung der entweichenden Dämpfe von Osmiumsäure bedecken muss. Man verliert zwar bei der Calcination mit Salpeter im Tiegel eine gewisse Menge Osmiumsäure, doch ist diess nicht bedeutend genug, als dass durch Condensation der verlornen Säure die Nachtheile der Anwendung von Porcellanretorten ausgeglichen würden. — Die aus Osmiumsäure und iridiums. Kali bestehende Masse wird nun in einer Retorte mit Salpetersäure erhitzt und die dabei sich entwickelnden Dämpfe von Osmiumsäure in Kalilauge aufgefangen. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt, welches den Salpeter auszieht und darauf das Iridiumoxyd in Salzsäure gelöst. Aus der salzsauren Lösung fällt man Osmium und Iridium zusammen durch Salmiak als Doppelchlorür. Suspendirt man den erhaltnen Niederschlag in Wasser und leitet schwefligsaures Gas hindurch, so wird das rothe Osmiumdoppelsalz nicht verändert, während das Iridiumdoppelsalz in eine auflösliche Verbindung verwandelt wird, welche sich nur leicht trennen lässt. Diese lösliche Verbindung krystallisirt aus Salmiaklösungen in grossen braunen Prismen, die man demnach leicht reinigen kann. Aus dieser Verbindung — die übrigens durch Behandlung mit Chlorgas wieder in das schwarze unlösliche Doppelchlorür übergeht — erhält man durch Calcination im Wasserstoffgasstrome das reine Iridium.

Aus dem osmiums. Kali kann man auf doppelte Art das Osmium gewinnen; durch Salzsäure giebt dasselbe unter Entwicklung von Osmiumsäure ein Chlorosmium, welches mit Chlorammonium ein mennigrothes fast unlösliches Doppelchlorür darstellt, dasselbe, was vorhin bei Darstellung des Iridiums erhalten wurde. Durch Calcination giebt dasselbe reines Osmium. — Zweitens kann man die Eigenschaft des osmiumsauren Kalis benutzen, dass es sich leicht zu einem in schönen rothen Octaedern krystallisirenden Salze reduciren lässt, welches bei Zersetzung durch Säuren Osmiumsäure und schwarzes Osmiumoxyd giebt, und daher vom Verf. osmigsaures Kali genannt wird. Man erhält es am besten durch Erhitzung der Auflösung von osmiumsaurem Kali mit etwas Alkohol, wobei es sich krystallinisch niederschlagt. Dieses Salz lässt sich durch Alkohol gut abwaschen, verändert sich durchaus nicht an der Luft, giebt durch Reduction im Wasserstoffstrome reines Osmium und dient am besten als Ausgangs-

Digitized by Google

punkt für alle Osmiumpräparate. Behandelt man es in der Kälte mit Salmiaklösung, so löst es sich erst auf, zersetzt sich aber alsbald wieder unter Bildung eines neuen, in kaltem Wasser unlöslichen, gelben Salzes. (*Compt. rend. XVIII. p.* 144—147.)

Ueber die *Condaminea utilis* und ihr Harz, von Goudot.

Die *Condaminea utilis* ist ein auf den östlichen Cordilleren von Neu-Grenada in Südamerika (aber nur auf den westlichen Abhängen) in der Region der Eichen wachsender Baum aus der Familie der *Rubiaceen*. Er ist von dem Verf. zuerst an dem Wege von Fugasugua nach Bogota, später auch bei Neira und Soasa beobachtet worden, findet sich reichlich in der Gegend von Pasto, an den Quellen des Magdalena- und Cauco-Flusses, in der Umgegend der Smaragdminen von Muzo u. s. w. Andere Species derselben Gattung finden sich im Quindiù. Der Baum heisst in Bogota *Arbol de cera*. Er hat eirunde, ganzrandige, kurz zugespitzte, am Grunde etwas verjüngte, lederartige, glatte, geaderte, oben glänzende, unten weissliche, kurz gestielte Blätter, kleine ganzrandige Nebenblättchen zwischen den Blattstielen; die Blüthen stehen in schlaffen, endständigen Aehren von gleicher Länge wie die Blätter; die Blüthen und Bracteen sind sehr klein, glatt, fest sitzend. Er blüht im Juli. Die Blattknospen dieses Baumes sind von einer dicken Schicht eines durchsichtigen grünen Harzes eingehüllt, welches — ähnlich wie bei unsern Pappeln — bei Entwicklung der Blätter diese dünn überzieht, sich immer mehr ausbreitet und endlich ganz verschwindet. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde und leicht von den Knospen zu trennen, wird aber in gelinder Wärme dehnbar und knetbar; es ist geruchlos und mit leuchtender Flamme verbrennlich. Die Einwohner von Pasto sammeln dieses Harz und verwenden es, um Wassergefässe und viele andere Gegenstände mit einem Firniss zu überziehen, der verschieden gefärbt, wohl auch mit europäischem Blattgold vergoldet wird. Dieser Firniss widersteht der Einwirkung des kalten und warmen Wassers, ja selbst des faulenden Urins sehr gut; sogar Branntwein konnte man in so gefirnissten Gefässen (wozu häufig die Früchte der *Crescentia cujete* verwendet werden) verbrennen, obgleich das Harz nicht ganz unlöslich in Alkohol ist. — Bei Bereitung des Firnisses verfahren die Einwohner von Pasto so, dass sie das Harz mit Wasser auskochen, um ihm Unreinigkeiten und einen Theil der grünen Farbe zu entziehen, darauf während des Koches einen Farbstoff, meist Orleans, zu setzen, und endlich, stets mit Hülfe der Wärme, zuweilen der Wasserdämpfe, das weiche gefärbte Harz zu papierdünnen Blättchen mit den Händen kneten und ausstrecken, welche man auf der Oberfläche der Gegenstände befestigt, wo sie sehr gut haften. Die innere Fläche hohler Körper wird nicht selten auf die Art überzogen, dass man über die Oeffnung ein Harzblatt legt, durch eine kleine Oeffnung luft-

Digitized by Google

dicht einen Strohhalm steckt und durch diesen die Luft dergestalt aussaugt, dass der Luftdruck den Firniss ausdehnt und an die innern Wände andrückt. (*Comptes rendus XVIII. p.* 260—262.)

Ueber das krystallisirbare Harz des Calophyllum, von Lewy.

Das untersuchte Harz war als *résine de Maynas* in der Droguensammlung des *Jardin des plantes* enthalten. Es kommt aus der Provinz Maynas in Südamerika, wo es aus der geritzten Rinde einer *Calophyllum*-Art ausfliesst. Goudot nennt den Baum *Calophyllum caloba*, er hat ihn in der Ebene von St. Martin, am Orinoco (wo er *Palo di Maria* heisst), und am Cauco (wo er *Palo di Aceite* heisst) angetroffen. Humboldt und Bonpland erwähnen des Harzes als *Acceyti di Maria incolorum* und leiten es von *Calophyllum longifolium* ab.

Das frisch ausgeflossne Harz ist farblos und durchsichtig, an der Luft wird es gelblich. Aus kochendem Alkohol krystallisirt es beim langsamen Erkalten leicht in schönen schiefen rectangulären Prismen mit mehrfachen Abstumpfungsflächen. Das krystallisirte Harz besteht aus:

C	67,22	67,43	67,59	67,68	14	=	1050,0	67,2
H	7,31	7,34	7,25	7,29	9	=	112,5	7,2
O	25,47	25,23	25,16	25,08	4	=	400,0	15,6
	100,00	100,00	100,00	100,00			1562,5	100,0

Das Harz löst sich leicht in fixen Alkalien und in Ammoniak; durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit salpetersaurem Silber gelang es jedoch nicht, ein Silbersalz von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Oelen. Das spec. Gewicht des Harzes ist 1,12; es schmilzt bei 105°, erstarrt aber erst bei 90° wieder. In der Hitze giebt es empyreumatische Oele und einen kohligen Rückstand. In Essigsäure löst es sich auf, auch in Schwefelsäure mit rother Farbe, durch Wasser wird es wieder unverändert gefällt. Von Chlor und Brom wird es langsam angegriffen. Erhitzt man es mit saurem chroms. Kali und Schwefelsäure, so entwickelt sich Kohlensäure und die Flüssigkeit enthält nachher Ameisensäure. Rauchende Salpetersäure verwandelt es unter heftiger Reaction in eine gelblichweisse, unkrystallisirbare, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche, stickstoffhaltige Säure. Durch Salpetersäure von 36° giebt es unter Entwicklung röthlicher Dämpfe eine flüchtige, flüssige Säure von den Eigenschaften der Buttersäure; der Retortenrückstand enthält Oxalsäure und ausserdem noch eine kleine Menge einer andern, in Wasser löslichen, Kalksalze nicht fällenden, krystallisirbaren Säure. (*Comptes rendus XVIII. p.* 242—245.)

Ueber die Producte der trocknen Destillation von Schwefelcyanmetallen, von Gerhardt.

Destillirt man Schwefelcyanquecksilber, so entsteht Zinnober, Schwefelkohlenstoff und Mellon, dessen Formel, trotz der Einwendung Völckel's, die Liebig'sche $C_6 N_6$ bleiben muss. — Erhitzt man Völckel's Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure im Oelbade, so entwickelt sich Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, und man erhält einen Körper, der bei stärkerer Erhitzung Schwefel entwickelt und einen grauen Körper hinterlässt, der wieder Mellon ist ($4C_2 HN S_3 = 2CS_2 + 4HS + C_6 N_4 + S_4$). Mellon löst sich in Kalilauge ohne Wasserstoffentwicklung, und Essigsäure fällt aus dieser Lösung Gmelin's Mellonwasserstoffsäure; letztere ist aber $= C_6 H_2 N_4 O_2$ und in ihren Verbindungen mit Metallen wird die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Metall ersetzt. So ist also Mellonblei $= C_6 HPb N_4 O_2$. Letzteres Salz enthält 14,5 p. c. (2 At.) Krystallwasser, die es beim Trocknen abgiebt. — Beim Erhitzen in Glasröhren zerfällt die Mellonwasserstoffsäure in Mellon und Wasser; durch eine secundäre Reaction tritt Cyanwasserstoff-Ammoniak auf. Reines und trocknes Mellon kann also nie Mellonkalium mit Kalium geben. Durch kochende Kalilauge wird das Mellon unter Ammoniakentwicklung in cyanursaures Kali verwandelt ($C_6 N_4 + 3KO, HO = NH_3 + C_6 N_3 O_3, 3KO$).

Schwefelcyanwasserstoff-Ammoniak giebt in der Hitze Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Liebig's Melam, welches jedoch seinen Eigenschaften nach ein Gemenge von Mellon und Melamin ist; $4(C_2 HNS_2, NH_3)$ können in der That $2CS_2 + 4HS + 2NH_3 + C_6 H_6 N_6$ geben. Da das Melamin in der Hitze selbst in Ammoniak und Mellon zerfällt, erklärt sich die Gegenwart des letztern leicht. — Unter dem Einflusse von Alkalien und concentrirten Säuren geht das Melamin unter Abgabe von Ammoniak und Aufnahme von Wasser allmälig in Ammelin, Ammelid und Cyanursäure über: $C_6 H_6 N_6$ Melamin; $C_6 H_5 N_5 O_2$ Ammelin; $C_6 H_4 N_4 O_4$ Ammelid (nach Liebig $C_{12} H_9 N_9 O_6$) und $C_6 H_3 N_3 O_6$ Cyanursäure. Ammelin und Ammelid geben in der Hitze ebenfalls Mellon, indem ersteres Ammoniak und Wasser, letzteres nur Wasser abgiebt. Ammelid, Ammelin und Melamin sind also als die Amide der drei verschiedenen Ammoniaksalze der Cyanursäure zu betrachten; denn es ist $C_6 H_3 N_3 O_6, NH_3 - 2HO = C_6 H_4 N_4 O_4$ (Ammelid); $C_6 H_3 N_3 O_6, 2NH_3 - 4HO = C_6 H_5 N_5 O_2$ (Ammelin); und $C_6 H_3 N_3 O_6, 3NH_3 - 6HO = C_6 H_6 N_6$ (Melamin). (*Compt. rendus XVIII, p.* 158—161.)

Kleinere Mittheilungen.

Untersuchung eines Pfeilgiftes von Caracas, von Pedroni. Das untersuchte Gift war in einem Zahne enthalten, von Extractconsistenz,

Digitized by Google

hygroskopisch, in Wasser leicht löslich mit dunkelbrauner, in Alkohol mit hellbrauner Farbe; die ätherische Lösung war farblos. Auf einem Platinblech erhitzt brennt es mit rusiger Flamme unter Hinterlassung von 2 p. c. einer aus Kalk, ziemlich viel Eisen, schwefels. Kali und Chlorkalium bestehenden Asche. Die organische Substanz besteht ausser Wasser und Harz aus ziemlich viel Stärkmehl, sehr wenig Holzfaser und etwa 16 p. c. Strychnin (mit Brucin?). Katzen, welche mit einer in die Auflösung dieses Giftes getauchten Klinge in den Schenkel gestochen wurden, starben innerhalb 10 Minuten unter Krampfanfällen. (*Comptes rendus XVIII. p.* 153—154.)

Mouches de Milan (mailänder Zugpflästerchen). Für die unter diesem Namen in der Form des gewöhnlichen englischen, auf schwarzen Taffet gestrichnen Pflasters vorkommenden, gegen Rheumatismus u. s. w. sehr empfohlnen Zugpflästerchen theilt das *Journ. de Pharm.* folgende 3 Formeln mit: Nach Louradour: 125 Gr. Elemi, 125 Gr. *Styrax liq.*, 150 Gr. gelbes Wachs, 30 Gr. Kampher, 250 Gr. Cantharidenpulver. Nach Ménier: 1500 Gr. weisses Pech, 300 Gr. Elemi, 400 Gr. Galipot, 700 Gr. *Styrax liq.*, 700 Gr. gelbes Wachs, 160 Gr. Kampher, 1400 Gr. Cantharidenpulver, 6 Gr. Lavendelessenz. Nach Mouchon: 250 Gr. Harz, 250 Gr. gelbes Wachs, 4 Gr. Terpenthin, 250 Gr. Fett, 250 Gr. Cantharidenpulver, 4 Gr. Lavendelessenz und 4 Gr. Thymianessenz. — Zuerst werden die Harze und Fette geschmolzen, der Storax und das feine Cantharidenpulver hinzugerührt, ½ Stunde erwärmt, dann vom Feuer genommen, während des Erkaltens unter Zusatz des Kamphers umgerührt und zuletzt auf schwarzen Taffet gestrichen. Die einzelnen Pflästerchen sind 2½—4 Centim gross. Man lässt sie liegen, bis sie keine seröse Absonderung mehr hervorrufen und ersetzt sie dann wo nöhig durch neue. (*Journ. de Pharm. et de Ch.* 1844. *Févr. p.* 141.)

Texas Sarsaparilla. Unter diesem Namen kam vor einiger Zeit eine Drogue nach Philadelphia, welche aber gar keine Aehnlichkeit mit der wahren Sarsaparille hat. Nach Carson war die Verpackung der Sarsaparille ähnlich, die Bündel 1½′ lang und ½′ dick; sie bestanden aus langen, 2—3 mal zusammengebognen Stengeln, welche an einem Ende dicker und dunkelbraun, am andern Ende dünn und hellbraun waren, keine Spur von einem Wurzelstock, aber von Zeit zu Zeit Knoten, wie von abgeschnittenen Aesten, zeigten, und mit einzelnen, zuweilen in kleinen Bündeln vereinigten Fasern besetzt waren; sie bestanden aus einer dünnen Epidermis, darunter aus einer dünnen, aber sehr dichten und fasrigen Holzschicht und aus Mark. Sie waren schwer zerbrechlich und so zäh, dass man sie nicht pulverisiren konnte, geruchlos, von sehr bitterm und unangenehmem Geschmack. — Also gar keine Wurzel, sondern die Stengel irgend einer klimmenden Pflanze, dem *Rhus radicans* ähnlich. (*American. Journ. of Pharm.* 1844. *Januar.*)

Bereitung des Chlorwassers nach Keller. Um stets *ex tempore* ein immer gleiches Chlorwasser bereiten zu können, empfiehlt der Verfasser, sich zuerst eine constante Chlorkaliumflüssigkeit dadurch zu bereiten, dass man in eine Auflösung von 4 Unzen kohlens. Kali (oder noch besser der entsprechenden Menge Aetzkali) in 3½ Pfund destill. W. alles Chlorgas leitet, was aus 1 Pfund gewöhnlicher Salzsäure und 4 Unzen Braunstein entwickelt werden kann. Soll nun Chlorwasser dargestellt werden, so versetzt man 2

Digitized by Google

Drachmen dieser Lösung mit einer Auflösung von 19 Gran Weinsteinsäure in 6 Drachmen Wasser, schüttelt um, filtrirt noch ¼ Stunde den Weinstein durch ein feines weisses Colirtüchelchen und hat nun ein gutes Chlorwasser, welches allerdings ein wenig Salzsäure und Weinstein aufgelöst enthält und sich nicht lange hält, aber eben den Vortheil hat, *ex tempore* bereitet werden zu können. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 7—8.)

Untersuchung der Wurzel von *Epilobium angustifolium*, von Reinsch. Aether zieht aus dieser Wurzel 0,003 Pflanzenwachs, Oel und Chlorophyll, Alkohol 0,046 eisenbläuenden Gerbstoff in fester Verbindung mit einem kratzenden Stoffe, dessen Abtrennung nicht gelang, und etwas Zucker; ausserdem sind vorhanden Stärkmehl, Pflanzenschleim und Eiweiss mit Salzen, brauner in heissem Wasser löslicher Farbestoff, Pectin, Pflanzenfaser und Wasser. Das wässrige Infusum ist schleimig und setzt beim Stehen Stärkmehlkörner ab, ist fast geruchlos, von schwachem, kratzendem Geschmack, wird durch Jod schwach geblaut, von absolutem Alkohol kaum getrübt, von essigsaurem Eisenoxyd reichlich blau gefällt. Das Decoct ist weniger schleimig, wird von Jodtinctur gleich dunkelblau gefärbt, aber von Alkohol nur sehr schwach gefällt, giebt mit essigsaurem Eisenoxyd einen dunkelblauen, mit Bleizucker einen gelblichweissen, mit Hausenblase einen weissen Niederschlag, mit verdünnter Schwefelsäure wenige Flocken. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 24—28.)

Analyse der Augenheilquelle bei Bliesen, von Riegel. Das Wasser dieser 1 Stunde von St. Wendel entspringenden Quelle ist klar, farblos, geruchlos, von sehr schwachem Geschmack, einer Temperatur = 10° R. und einem spec. Gewicht = 1,0008. Es enthält in 16 Unzen: 5,14 C.″ oder 2,33059 Gran freie Kohlensäure, 3,59577 Chlornatrium, 0,00768 Chlorcalcium, 0,04608 schwefels. Kali, 0,07680 schwefels. Kalk, 0,34191 kohlens. Kalk, 0,09830 kohlens. Magnesia, 0,03921 kohlens. Eisenoxydul, 0,04116 Thonerde, 0,07034 Kieselerde. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 11—24.)

Neutrale arseniksaure Ammoniak-Kalkerde. Wenn man nach Baumann eine mässig verdünnte wässrige Lösung der Arsensäure mit salpetersaurem Kalk und dann mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich nach Zusatz von Ammoniaküberschuss in rhombisch-prismatische, weisse Nadeln verwandelt, welche an der Luft leicht verwittern in Wasser unlöslich, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich sind und in der Hitze Wasser und Ammoniak geben. Die Analyse ergab:

Arseniksäure	19,4	1	42,740
Kalkerde	4,6	1	10,337
Wasser	21,0	2	23,803
Ammoniak		1	23,620
	45,0		100,000

als $As_2O_5 + (CaO, N_4H_3, HO) + HO$. (*Arch. d. Pharm. XXXVI. p.* 36—38.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

So eben ist bei **C. F. Winter**, akademische Verlagshandlung in **Heidelberg**, erschienen und an alle gute Buchhandlungen versandt:

Versuch einer allgemeinen

physiologischen Chemie

von

G. J. Mulder,

Professor an der Universität Utrecht.

Aus dem Holländischen übersetzt

von

Jac. Moleschott.

Erste bis dritte Lieferung. gr. 8. geh. à Lieferung 10 Ngr. (8 Ggr.) 36 Kr. rhein. oder 30 Kr. C.-M.

Das Ganze wird etwa 8 Lieferungen stark werden. — Die vierte und die folgenden Lieferungen werden so rasch geliefert, als es überhaupt möglich ist.

Bei **Leopold Voss** in **Leipzig** erschien:

Verbreitung und Einfluss

des mikroskopischen Lebens in Süd- und Nord-Amerika.

Ein Vortrag gelesen in der K. Pr. Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 25. März und 10. Juni 1841, mit spätern Zusätzen

von **C. G. Ehrenberg.**

Mit 4 col. Kupfertafeln. Fol. 1843. 5 Thlr. 10 Ngr.

Im Verlage von **Friedr. Vieweg u. Sohn** in **Braunschweig** ist erschienen:

Bemerkungen zur Volumtheorie.

Mit specieller Beziehung auf Hrn. Prof. Schröder's Schrift:

Die Molekularvolume der chemischen Verbindungen.

Vom Prof. Hermann Kopp.

gr. 8. Velinpapier. geh. Preis 25 Ngr. (20 Ggr.)

Bei **Leopold Voss** in **Leipzig** ist zu haben:

E. B. Trinius et F. J. Ruprecht

SPECIES

GRAMINUM STIPACEORUM.

4 maj. Petropoli, 1842. 1 Thlr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. Mai 1844. № 18.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Zuckersäure und ihre Salze, von W. HEINTZ. — Ueber Einwirkung der Schwefelsäure auf Blutlaugensalz und Darstellung der medicinischen Blausäure, von THAULOW. (Schluss.) — Verhalten des Kupferchlorids zu Schwefelquecksilber, nach RAMMELSBERG. — Einige Beobachtungen über Quecksilberjodid, von SELMI.

KL. MITTH. Entwässerung des Alkohols. — Darstellung eines chemisch reinen Gemenges von kohlens. Kali und kohlens. Natron. — Unterscheidung von *Aq. amygd. amar.* und *Aq. laurocerasi.* — Zersetzung des Goldschwefels im Lichte. — Untersuchung der Debrecziner Soda. — Eisenfeile als Reagens auf Arsenik. — Farbe des salpetersauren Kupfers. — Falsche *Rad. Pimpinellae.* — *Tinct. Opii* und *Liq. Ammonii anisatus.* — Verfälschtes *Gummi arabicum.*

Ueber die Zuckersäure und ihre Salze, von W. HEINTZ*.

Der Verf. überzeugte sich, dass bei Darstellung der Zuckersäure die Bildung von Oxalsäure besser vermieden wird durch niedrige Temperatur, als durch Verdünnung der Säure. Er fand daher folgende Methode als die beste:

Ein Pfund Zucker wird mit drei Pfunden Salpetersäure von 1,25 bis 1,30 spec. Gew. in einer geräumigen Schale übergossen und bei gelinder Wärme aufgelöst. Man steigert darauf die Temperatur bis zu dem Punkte, bei welchem die ersten Blasen von salpetriger Säure entweichen. Darauf nimmt man die Schale sogleich vom Feuer und lässt die anfänglich sehr heftige Einwirkung vorübergehen, ohne weiter zu erhitzen. Sobald die Temperatur wieder auf 50° C. gesunken ist, setzt man unter die Schale eine kleine Spirituslampe, deren Flamme man so einrichtet, dass die Temperatur der Flüssigkeit ungefähr 50° C. bleibt. So erhitzt man sie unter Umrühren so lange, bis sie nicht mehr grünlich gefärbt ist, das heisst, so lange, als noch

* Vergl. GUÉRIN VARRY Centralbl. 1832. S. 651. 1833. S. 596. ERDMANN 1837. S. 108. HESS 1838. S. 42. THAULOW 1838. S. 687.

Digitized by

salpetrige Säure entweicht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit verdünnt man sie mit der Hälfte Wasser, sättigt sie mit trocknem kohlensauren Kali, und setzt dann so viel Essigsäure hinzu, dass der Geruch danach deutlich zu erkennen ist. Dann krystallisirt das saure zuckersaure Kali nach mehreren Tagen heraus. Diess geschieht ausserordentlich langsam. Das erhaltene noch gefärbte Salz wird zwischen Fliesspapier von der Flüssigkeit stark abgepresst und in kochendem Wasser gelöst, aus dem es beim Erkalten herauskrystallisirt. Diese Operation muss so oft wiederholt werden, bis das Salz farblos und rein von allen fremden Beimengungen ist.

Zu Isolirung der Säure lässt sich das Bleisalz nicht brauchen, da in dasselbe die Säuren mit übergehen, an welche das Bleioxyd vorher gebunden war; auch das Barytsalz nicht, da der geringste Schwefelsäureüberschuss die Säure beim Abdampfen färbt, überschüssiges Barytsalz aber von der Säure gelöst wird. Der Verf. isolirte die Säure aus dem Cadmiumsalze durch Schwefelwasserstoff. Er erhielt sie so vollkommen rein, im Vacuo als spröde, gummiartige Masse, die an der Luft sogleich feucht wird. Die Ausbeute betrug 5 p. c. des Zuckers. — Krystallinisch konnte der Verfasser die Säure nie gewinnen; die betreffenden Beobachtungen von Guérin Varry und Erdmann haben vielleicht ihren Grund in einem kleinen Gehalt an Kali oder Ammoniak.

Die Zuckersäure ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. An der Luft zersetzt sich die concentrirte Säure nicht, bedeckt sich auch nicht einmal mit Schimmel, was aber, wenn man sie vorher verdünnt, sehr bald geschieht. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie leicht in Oxalsäure verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich, entwickelt schweflige Säure und wird schwarz. Mit einer Auflösung von kaustischem Kali gekocht verändert sich die Säure nicht. Schmilzt man sie dagegen mit so wenig Wasser enthaltendem Kalihydrat, dass sein Kochpunct etwa 250° ist, so wird sie zerlegt in Oxalsäure und Essigsäure. Neben dem Essigsäuregeruch entwickelt Schwefelsäure aus der Salzmasse aber auch den nach Buttersäure. Ein Atom der Säure zerfällt ganz einfach in ein Atom Oxalsäure und ein Atom Essigsäurehydrat.

Die Zuckersäure selbst fällt eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd durchaus nicht, weder in der Kälte noch beim Kochen; auch wird dadurch kein metallisches Silber ausgeschieden. Uebersättigt man aber die Auflösung mit Ammoniak, so dass der zuerst entstehende Niederschlag sich wieder auflöst, so geschieht diess nach einiger Zeit. Wenn man diese Flüssigkeit kocht, so bedecken sich die Wände des Gefässes mit einem glänzenden Metallspiegel. Viele ihrer schwerlöslichen Salze haben die Eigenschaft, als flockige Niederschläge in der Kälte sich abzuscheiden, durch Kochen aber zuerst zu einer zähen Masse zusammenzuballen, dann durch längeres Kochen fest zu werden. Die Zuckersäure verhindert die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien. Weder die Säure selbst noch das saure Kali

Digitized by Google

oder Ammoniaksalz verbreiten bei der trocknen Destillation den Geruch nach verbranntem Zucker, wodurch die Weinsteinsäure und ihre Salze leicht unterschieden werden können.

Da die Zuckersäure im luftleeren Raume selbst nach mehreren Wochen nicht trocken erhalten werden konnte, im Wasserbade aber sich gelb und selbst hellbraun färbte, so schien eine Analyse derselben ohne Nutzen. Die Analysen der zuckersauren Salze sind fast alle mittels eines Apparats angestellt worden, der mit dem von Erdmann und Marchand angewendeten ganz übereinstimmt. Nur setzte H. an die Stelle ihrer Spirituslampe einen gewöhnlichen Liebig'schen Ofen. Die zu verbrennende Substanz mischte er nicht mit dem Kupferoxyd, sondern füllte das Verbrennungsrohr mit diesem zur Hälfte an, glühte es zuerst in einem Strom atmosphärischer Luft durch, und brachte nun von hinten her die vorher im Wasserbade getrocknete Substanz, je nach der Basis des Salzes, in einem Glas- oder Platinschiffchen hinein, worauf die Verbrennung im Sauerstoffstrom begann.

Zuckersaures Kali. Mit Kali bildet die Zuckersäure ein saures und ein neutrales Salz. Jenes (von Erdmann zuerst dargestellt, aber für Weinstein gehalten) ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser auflöslich, krystallisirt daher leicht. Es bedarf zu seiner Auflösung, bei 6° bis 8°, 88 bis 90 Th. Wasser. Wird es erhitzt, so bläht es sich ausserordentlich auf, ohne zu schmelzen. Die Säure verkohlt dann und verbrennt endlich vollständig, während kohlensaures Kali zurückbleibt.

	I.	II.	Hess.	Hess.	Thaulow.		
C	28,93	28,97	28,52	28,58	29,38	12*	29,04
H	3,74	3,75	3,60	3,60	3,78	9	3,62
O	48,61	48,56	49,22	49,16	47,98	15	48,33
KaO	18,72	18,72	18,66	18,66	18,86	1	19,07
	100	100	100	100	100		100

Das neutrale zuckersaure Kali wird erhalten, wenn man das saure Salz mit Kali genau sättigt. Wird es bis zur Syrupdicke eingedampft und an trockner Luft stehen gelassen, so erhält man eine weisse krystallinische Salzkruste, die in Wasser sich sehr leicht auflöst, ohne jedoch an nicht zu feuchter Luft zu zerfliessen. Wenn man grössere Quantitäten dieses Salzes darstellt, so ist es nicht schwer, es krystallisirt zu erhalten.

C	25,03	25,05	6	25,17
H	2,86	2,86	4	2,79
O	39,37	39,35	7	39,10
KaO	32,74	32,74	1	32,94
	100,00	100,00		100,00

* C — 75,12.

Digitized by Google

Zuckersaures Natron. Wird eine concentrirte Auflösung von Zuckersäure mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit Essigsäure versetzt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus der sich selbst nach starker Concentration kein saures zuckersaures Natron absetzt. Neutralisirt man sie aber genau damit, so bleibt nach hinreichendem Abdampfen im Wasserbade eine gummiartige Masse zurück, die an der Luft umgemein schnell Feuchtigkeit anzieht. Lässt man die Auflösung dieses Salzes allmälig an der Luft verdunsten, so erhält man einen dicken Syrup, in welchem einige höchst kleine Krystalle schwimmen.

Wird saures zuckersaures Kali mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt, so erhält man eine Salzmasse, die beim freiwilligen Verdunsten nicht krystallisirt, sondern nur als Syrup erhalten werden kann. In der Masse bildeten sich nur Spuren von höchst kleinen Krystallen. Setzt man es längere Zeit einer Temperatur von 100° C. aus, so bekommt man eine gummiähnliche Masse, die an der Luft schnell feucht wird.

Zuckersaures Ammoniak. Wenn man Zuckersäure mit Ammoniak übersättigt und die Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet, so trocknet sie zu einem Gummi ein. Diess ist das neutrale Salz, das in der Kälte wieder aufgelöst, neutral reagirt.

Erhitzt man aber die Auflösung so lange, bis sie nicht mehr Ammoniak entweichen lässt, so krystallisirt beim Erkalten ein saures Salz in vierseitigen Säulen heraus, das schon von Guérin Varry dargestellt und von Thaulow analysirt ist.

	Heintz.	Thaulow.		
C	31,80	32,14	12	31,73
H	5,76	5,82	13	5,71
O	56,27	62,04	16	56,33
N	6,17		1	6,23
	100,00	100,00		100,00

Die Zusammensetzung des sauren zuckersauren Ammoniaks entspricht demnach genau der des sauren Kalisalzes.

Wenn man saures zuckersaures Kali mit Ammoniak sättigt und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abdampft, so bekommt man eine gummiartige Masse, die, an die Luft gebracht, sehr schnell Feuchtigkeit anzieht, und nach kurzer Zeit einige Krystalle absetzt. Diese scheinen saures zuckersaures Kali zu sein. Kocht man die Auflösung, so geht Ammoniak fort, und man erhält das saure zuckersaure Kali wieder.

Zuckersaure Magnesia. Wird neutrales zuckersaures Kali mit schwefelsaurer Magnesia in wässriger Auflösung gemischt, so entsteht kein Niederschlag, auch nicht durch Kochen, wenn man nicht zu stark einkocht. Wird aber Zuckersäure mit Magnesia in Ueberschuss gekocht, so erhält man ein Pulver, was, ausgewaschen, noch Zucker-

Digitized by Google

säure enthält, während die Flüssigkeit auch nicht frei davon ist. Wendet man statt Zuckersäure saures zuckersaures Kali an, so ist der Erfolg derselbe.

Um das schwerlösliche Salz so rein als möglich zu erhalten, kochte man eine Auflösung von saurem zuckersauren Kali mit so wenig Magnesia, dass die überstehende Flüssigkeit noch sauer reagirte. Dabei scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver aus, während in der Auflösung neutrales zuckersaures Kali bleibt, das durch Zusatz von Essigsäure als saures Salz wieder abgeschieden werden kann. Das so gewonnene Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer auflöslich, in heissem jedoch etwas leichter, so dass es umkrystallisirt werden kann. Es kann auch durch doppelte Zersetzung dargestellt werden, wenn man die Mischung der Auflösungen des neutralen zuckersauren Kalis und der schwefelsauren Magnesia stark einkocht. Es scheidet sich dann in derselben Form ab, wie wenn es nach der ersten Methode bereitet wird, nämlich in zarten Blättchen.

C	24,71	24,91	24,96	6	25,09
H	4,93	4,93	5,03	7	4,86
O	55,58	55,18	55,76	10	55,67
Mg O	14,78	14,98	14,25	1	14,38
	100,00	100,00	100,00		100,00

Zuckersaurer Baryt. Wenn man eine Auflösung von saurem zuckersauren Kali mit Chlorbaryum versetzt und Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab. Es ist dies derselbe, der entsteht, wenn man Zuckersäure mit Barytwasser im Ueberschuss fällt. Er ist im Wasser schwer löslich, doch beim Aussüssen nimmt das Wasser viel davon auf. Fällt man das Salz im Kochen, so scheidet es sich krystallinisch körnig ab, ist nun weit schwerer löslich, und daher viel leichter auszuwaschen. Beim Verbrennen hinterlässt es reinen kohlens. Baryt.

C	20,55	—	20,46	—	6	20,89
H	2,43	2,54	2,30	2,39	4	2,31
O	32,95	—	33,38	—	7	32,45
Ba O	44,07	44,00	43,86	44,11	1	44,35
	100,00		100,00			100,00

Zuckersauren Kalk erhält man, wenn Chlorcalcium mit neutralem suckersauren Kali gefällt wird. Der flockige Niederschlag ist in Wasser durchaus nicht unlöslich. Besonders kochendes Wasser löst viel davon auf. Die in der Kochhitze gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, die sich nur schwierig, selbst in kochendem Wasser, auflösen. — Bei der Analyse erhitzte man bis zu muthmaasslich vollständiger Austreibung der Kohlensäure.

Digitized by Google

C	26,39	26,79	6	27,00
H	3,71	3,66	5	3,74
O	48,89	48,54	8	47,93
CaO	21,01	21,01	1	21,33
	100,00	100,00		100,00

Zuckersaures Eisenoxdul. Wenn Zuckersäure mit metallischem Eisen gekocht wird, so löst sich das Metall unter reichlicher Wasserstoffentwickelung auf. Das leicht lösliche Eisenoxydulsalz giebt beim Abdampfen eine nicht krystallirende gummiartige Masse.

Zuckersaures Eisenoxyd. Zuckersäure löst Eisenoxydhydrat auf und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die schwer von dem überschüssigen Eisenoxydhydrat gesondert werden kann. Wird eine Auflösung von saurem zuckersauren Kali mit Eisenoxydhydrat kalt oder warm behandelt, so löst sich dieses auf; die gelbgefärbte Flüssigkeit kann aber auf keine Weise von dem überschüssig zugesetzten Eisenoxydhydrat abfiltrirt werden. Es scheint sich hier mit der Zeit ein unlösliches Eisenoxydsalz zu bilden.

Zuckersaures Zinkoxyd ist zuerst von Guérin Varry durch Kochen von granulirtem Zink mit einer Auflösung von Zuckersäure dargestellt worden. Dieselbe Methode befolgten nach ihm Thaulow und Hess. Der Verf. wendete doppelte Zersetzung an. Das neutrale zuckersaure Kali wurde mit schwefelsaurem Zinkoxyd kochend gefällt, der weisse, fast unlösliche Niederschlag mit vielem Wasser gekocht, filtrirt, und die Flüssigkeit an einem kalten Orte mehrere Tage stehen gelassen. Es setzten sich dann wenige kleine Krystalle ab. Die über ihnen stehende Flüssigkeit kochte man von Neuem mit dem nicht gelösten Rückstande, filtrirte die Flüssigkeit wieder in das Gefäss hinein, worin die schon gebildeten Krystalle sich befanden, und liess von Neuem krystallisiren. Die grössten Krystalle waren etwa eine Linie lang, und bildeten, wie es schien, rectanguläre Prismen.

C	24,70	24,47	6	24,81
H	3,54	3,63	5	3,44
O	43,78	43,61	8	44,05
ZnO	27,98	28,29	1	27,70
	100,00	100,00		100,00

Diese Zahlen stimmen weder unter einander, noch mit denen von Thaulow u. Hess (wonach das Salz wasserfrei ist) hinreichend überein. Der Verf. stellte daher das Salz noch nach Thaulow u. Hess dar und analysirte es.

	Thaulow.		Hess.			
C	25,54	25,88	26,28	25,66	12	25,61
H	3,23	3,25	3,06	3,15	9	3,19
O	42,47	42,07	41,55	42,34	15	42,61
ZnO	28,76	28,80	29,11	28,85	2	28,59
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00

Digitized by Google

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass die von Hess und dem Verf. gefundenen Zahlen ganz der Formel $C_{12} H_9 C_{15} 2 Zn O$ entsprechen. Die Analyse wurde nicht eher begonnen, als bis das im Wasserbade getrocknete Salz dreimal, nach Zwischenräumen von einer halben Stunde, gewogen, dasselbe Gewicht beibehielt.

Das zuckersaure Zinkoxyd verhält sich also ganz wie das neutrale weinsteinsaure Kali, von dem Dumas und Graf Schaffgotsch gezeigt haben, dass zwei Atome desselben bei 100° C. noch ein Atom Wasser hartnäckig festhalten. Aehnliches hat Hagen von mehrern äpfelsauren Salzen nachgewiesen.

Ein Doppelsalz von zuckersaurem Kali mit zuckersaurem Zinkoxyd darzustellen ist nicht geglückt. Kocht man saures zuckersaures Kali mit Zinkoxyd, so schlägt sich zuckersaures Zinkoxyd nieder und neutrales zuckersaures Kali bleibt aufgelöst.

(Der Schluss folgt im nächsten Stück.)

Ueber Einwirkung der Schwefelsäure auf Blutlaugensalz und Darstellung der medicinischen Blausäure, von Thaulow.

(Schluss.)

Bei dem ersten Versuche mit 27,83 Gran wurde die Menge der Blausäure im Destillate sogleich bestimmt, und es wird aus dem Folgenden sich ergeben, warum diese eine Bestimmung, wobei 47,33 Gr. Cyansilber oder 9,65 wasserfreie Blausäure erhalten wurden, als genügend angesehen werden muss, um zu beweisen, dass nicht 27,83 Gran Schwefelsäure von 1,82 spec. Gew. und 26 Gran des Einfach-Schwefelsäurehydrats nothwendig sind, oder mit andern Worten, dass ein geringer stöchiometrischer Ueberschuss an Schwefelsäure durchaus unnöthig ist, um die grösste Menge Blausäure zu erhalten. Bei dem andern Destillationsversuche mit 27,83 Gran und bei dem ersten Versuche mit 25,4 Gran wurde in der von den Silbersalzen gereinigten Flüssigkeit eine nur unbedeutende Menge Schwefelsäure gesucht und gefunden, nachdem die überschüssige Chlorwasserstoffsäure in derselben mit reinem kohlensaurem Natron schwach übersättigt und nach diesem Zusatze darauf durch Eindampfen concentrirt worden war.

Was jetzt die nähere Beleuchtung des Zersetzungsverhältnisses des Cyankaliums betrifft, so muss diese in der Analyse des in der Retorte zurückbleibenden Residuums gesucht werden, und in dieser Absicht betrachten wir hier zuerst den mit 27,83 Gran Schwefelsäure ausgeführten Destillationsversuch. Gleich nach vollendeter Operation wurde das noch flüssige grünfarbige Residuum mit wenig Wasser übergossen, darauf filtrirt und ohne Unterbrechung vollkommen ausgewaschen. Hierbei blieb ein unverändertes grünes Pulver zurück, dessen Gewicht, nach dem Trocknen bei 100°, 18,15 Gran betrug. Das von dem zuerst aufgegossenen Wasser erhaltene Filtrat war klar und farblos und zeigte eine saure Reaction, welche von freier Säure her-

Digitized by Google

rührte, da beim Zusatze von ein wenig kohlensaurem Kali ein schwaches Aufbrausen entstand. Nach der Neutralisation mit kohlensaurem Kali wurde in dieser Flüssigkeit weder Cyan noch Eisen gefunden. Ungeachtet man nicht annehmen kann, dass in einer vorher erwärmten, sauren und klaren Flüssigkeit etwas unzersetztes Ferrocyankalium zugegen sein könnte, und ungeachtet diese Flüssigkeit nach der Neutralisation durchaus kein Berlinerblau mit Eisenoxydulsalzen erzeugte, so wurde dieselbe doch zuletzt im Wasserbade eingedampft zur Trockenheit, da bekanntlich die gewöhnlichen Reagentien des Eisens auf diesen Körper in dem aufgelösten Kaliumeisencyanür nicht einwirken. Etwas von der erhaltenen Salzmasse wurde geglüht und auf gewöhnliche Weise weiter behandelt, jedoch ohne Eisen nachweisen zu können. Die Eindampfung der Flüssigkeit wurde im Wasserbade vorgenommen, um auch in dieser Flüssigkeit zugleich Ammoniak suchen zu können. In dieser Absicht wurden einige kleine Stücke Kalihydrat auf dem Boden einer Reagenzröhre mit dem Reste der eingedampften Salzmasse vermengt und darauf schwach mit Wasser befeuchtet. Die durch Einwirkung der Feuchtigkeit auf das Kalihydrat entstehende Wärme war hinreichend, um die gewünschte Wirkung auf die Salzmasse hervorzubringen, und wirklich beobachtete man nun auf gewöhnliche Weise mittels verdünnter Chlorwasserstoffsäure einen deutlichen von der Glasstange herabsteigenden Nebel. Bei den übrigen Versuchen mit 27,83 und 25,4 Gran bemerkte man, hinsichtlich des Cyans, des Eisens und Ammoniaks, dasselbe Verhalten, wie das hier beschriebene.

Wenn man die hinsichtlich der Menge der wasserfreien Cyanwasserstoffsäure gefundenen Resultate überblickt, so findet man, dass diese Menge im Durchschnitt 9,54 Gran beträgt. Diese enthalten 9,13 Gran Cyan. Aber das Cyankalium in 51 Gran Blutlaugensalz enthält 12,696 Gran Cyan und 18,926 Kalium, und deswegen sieht man bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Ferrocyankalium, sowohl bei der Anwendung eines genauen stöchiometrischen Verhältnisses als einer willkührlich grösseren Menge Säure, dass constant $^3/_4$ Theile Cyankalium ihr Cyan zur Bildung von Cyanwasserstoffsäure abgegeben haben. Ausgehend von der angeführten constanten Cyanmenge im Destillate, um darnach die Menge der hier benutzten Schwefelsäure zu bestimmen, welche nöthig sei, um bei einer directen und vollständigen Zersetzung eines Cyanmetalles dieselbe Quantität Cyansilber zu liefern, fand man diese Säuremenge gleich 18,4 Gran. Mit dieser Quantität wurde ein neuer Versuch angestellt, und es musste nun überraschend sein, dass man 47,45 Gran Cyansilber erhielt, oder eine so genau mit der Berechnung übereinstimmende Menge, als man nur bei Operationen dieser Art erwarten kann.

Eben so merkwürdig war das Verhalten des Rückstandes in der Retorte. Das ausgewaschene grüne Sediment betrug 18,09 Gran, also von der vorher erhaltenen Menge nur sehr wenig verschieden. Die von diesem Sedimente abfiltrirte Flüssigkeit reagirte sauer, ohne jedoch das geringste bemerkbare Aufbrausen in einer Auflösung von koh-

Digitized by Google

lensaurem Kali zu bewirken, und bei der Untersuchung desselben auf Cyan und Eisen fand sich eine verhältnissmässig bedeutende Menge Cyan und nur eine Spur von Eisen.

Um genau die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Blutlaugensalz verfolgen zu können, war, wie angeführt wurde, bei einigen Destillationsversuchen ein Thermometer in der Retorte angebracht. Eine verdünnte Schwefelsäure bringt bekanntlich in einer Auflösung von Ferrocyankalium in der Kälte keine bemerkbare Veränderung hervor, und bei den hier beschriebenen Versuchen wurde die kalte klare Mischung mittels eines Chlorcalciumbades nach und nach erwärmt. Ungefähr bei 40° fing die Mischung an unklar zu werden, und als die Temperatur bis gegen 60° gestiegen war, konnte man deutlich einen grünen pulverförmigen Körper sich ausscheiden sehen. Als nun die Temperatur nach und nach zunahm, vermehrte sich auch die Menge dieses grünen Pulvers — nicht ehe die Mischung eine Temperatur von 104—105 Graden erreicht hatte, fing in der Vorlage Cyansilber sich zu bilden an. Fügt man jetzt hinzu, dass bei einem besondern, nach Erreichung von ungefähr 102° plötzlich unterbrochenen Versuche das erwähnte grüne Pulver eben so wenig Kali enthielt als die übrigen angeführten Sedimente, auf welche wir weiter unten zurückkommen werden, so scheint kein weiterer Beweis nöthig zu sein für die theilweise Präexistenz des Cyankaliums in der erhitzten Mischung, und in dieser Aufklärung findet man einen sichern Leitfaden zur Auffindung der gesuchten Quelle des Ammoniaks.

Bei der angegebenen Methode und bei Anwendung des bei diesen Versuchen angewandten Apparates hatte Th. durchaus keinen Grund, sich genau an die gewöhnliche Vorschrift zu halten: „*fiat destillatio leni calore*“, deren Befolgung nothwendig eine langwierige Operation mit sich führt. Im Gegentheil machte die bedeutende Anzahl von Versuchen ein schnelles Verfahren wünschenswerth, und wenn man jetzt die Resultate vergleicht mit der sehr beklagten veränderlichen Stärke, so musste, als Ursache dieser Abweichung, gerade die schnelle Ausführung des Versuches sogleich in die Augen fallen.

Es wurden jetzt drei Versuche angestellt mit 26 Gran, bei genauer Beobachtung jener Vorschrift. Bei dem ersten währte die Bildung von Cyansilber 3½ Stunden lang, und die Menge desselben betrug 43 Gran. Bei dem andern wurden 41,55 Gran Cyansilber bei einer 3 Stunden dauernden Destillation erhalten, und bei dem 3. Versuche belief sich die Menge des Cyansilbers auf 40,63 Gran, während die Bildung desselben erst nach 2 Stunden und 24 Minuten aufhörte.

Um auch das Minimum der zur vollständigen Destillation der Blausäure erforderlichen Zeit zu erfahren, wurde ein 4. Versuch angestellt. Nachdem die Mischung in der Retorte bei 108° lebhaft ins Kochen gerathen war, wobei das Chlorcalciumbad eine Temperatur von 125° zeigte, war schon nach Verlauf von 3 Minuten die grösste Menge Blausäure überdestillirt. Bis zur 11. Minute schien das Cyansilber im Becherglas noch zuzunehmen, aber was von jetzt an bis zur

Digitized by Google

15. Minute überging, war so unbedeutend, dass dasselbe, davon oder dazu gerechnet, auf die Menge der wasserfreien Blausäure im Destillate von durchaus unwesentlichem Einflusse gewesen sein würde. Das Gewicht des Cyansilbers betrug bei diesem Versuche 48 Gran.

Von den im Vorhergehenden hinsichtlich des früher beschriebnen grünen Retortenrückstandes (der mit dem grünen Cyaneisen von Pelouze viel Aehnlichkeit hat, so wie mit der grünen Masse, welche man erhält, wenn man Berlinerblau in Stücken glüht und die geglühte Masse mit verdünnter Salpetersäure digerirt) angeführten Daten muss hier wiederum das Constante in Farbe und Gewicht hervorgehoben werden, bei Anwendung der Schwefelsäure in grösserer oder geringerer Menge, wenn ihr Minimum nur nicht unter 18,4 Gran beträgt, und wenn die Destillation unterbrochen wird, sobald die Bildung des Cyansilbers in der Vorlage aufgehört hat. Was die Farbe anbetrifft, so ist diese, wie angeführt, grün, von Anfang bis zu Ende, wenn das Sediment gleich nach der beendigten Destillation ausgewaschen wird, und um die Nüance näher zu bezeichnen, so ist dieselbe schön und hell und nur wenig dunkler als das Scheele'sche Grün.

Bei den zuerst unternommenen Destillationen, welche nur zur Absicht hatten, die absolute Blausäuremenge im Destillate zu bestimmen, war die Farbennüance des Residuums jedesmal verschieden. Th. fand, dass die Ursache hiervon in der kürzern oder längern Zeit läge, während welcher die saure Flüssigkeit, die sich beim Aufgiessen von Wasser auf das ganze Residuum in der Retorte bildete, in Berührung blieb mit dem unlöslichen Pulver, und dadurch, dass er in verschiedenen Zwischenräumen, von der augenblicklichen Auswaschung nach der Destillation an bis nach Verlauf von 24 Stunden, die Abscheidung von der sauren Flüssigkeit und dem darauf folgenden Auswaschen des Pulvers bewerkstelligte, hat er 6 deutlich verschiedene Nüancen erhalten von dem Hellgrünen an bis zum vollkommenen Berlinerblau. Nennt man die grüne Farbe Nr. 1 und die blaue Nr. 6, so bezeichnen also die dazwischenliegenden Zahlen die entsprechenden Farbennüancen.

Um nun zu untersuchen, in wiefern die vorgegebene Absorption von Sauerstoff den successiven Uebergang der ursprünglich grünen Farbe zur Nüance des Berlinerblaus bedingen möchte, wurden folgende Versuche angestellt. Etwas von dem trocknen grünen Pulver wurde in Wasser ausgeführt und einige Tage lang in einem offenen Becherglase hingesetzt. Wenn nun blos die Sauerstoffabsorption eine Veränderung hervorbrächte, so müsste diese jetzt eben so wie vorher eintreten können, aber die Farbe blieb unverändert. Die Beimischung von etwas aufgelöstem Cyankalium brachte durchaus kein anderes Resultat hervor, aber nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure trat eine Farbenveränderung ein, welche nach Verlauf von 24 Stunden dem Berlinerblau glich.

Um zu untersuchen, ob die Gegenwart der Schwefelsäure eine gleichwohl mögliche Sauerstoffabsorption aus der Luft bedingen möchte, wurde etwas von dem grünen Pulver in einer verschlossenen Flasche

Digitized by Google

mit destillirtem und ausgekochtem Wasser vermischt. Darauf wurde eine kleine Glaskugel mit langem dünnem Halse mit Schwefelsäure angefüllt, zugeblasen und in die Flasche gebracht. Zwei Oeffnungen in dem Korke der Flasche waren versehen mit dicht schliessenden Entwicklungsröhren, von denen die eine bis unter die Oberfläche der Mischung reichte, und ausserhalb der Flasche wurden beide in geringem Abstande von ihrem Ende über der Lampe ausgezogen. Durch die lange Entwicklungsröhre wurde nun ein Strom von Wasserstoffgas geleitet, und nachdem alle atmosphärische Luft war ausgetrieben worden, wurden beide Röhren an den ausgezogenen Stellen zugeblasen. Darauf wurde durch Schütteln der Flasche der lange Hals der Glaskugel abgebrochen und auf diese Art die Schwefelsäure mit dem Pulver in Berührung gebracht. Am darauf folgenden Morgen war das Pulver blau geworden. Dieser Versuch scheint daher zu beweisen, dass jene blaue Farbenveränderung nicht von eine Sauerstoffabsorption aus der Luft herrührt, und dass dieselbe durch die Einwirkung der Schwefelsäure hervorgebracht wird, aber im Uebrigen habe ich bis jetzt noch keine ganz befriedigende Erklärung dieser Erscheinung finden können.

Was jetzt endlich die chemische Constitution dieses grünen Residuums betrifft, so mag hier zuerst bemerkt werden, dass die Menge desselben bei allen den Destillationen, bei welchen dasselbe die grüne Farbe behielt, oder mit andern Worten, bei welchen dasselbe gleich nach der Destillation ausgewaschen wurde, im Durchschnitt sich auf 18 Gran belief, und dass nur bei einem einzigen der Versuche, bei denen dies Gewicht bestimmt wurde, eine Spur von unzersetztem Ferrocyankalium in der vom Sedimente abfiltrirten Flüssigkeit sich befand. Hieraus geht also hervor, dass die ganze Eisenmenge von 51 Gran Blutlaugensalz sich in diesem grünen Residuum vorfindet.

Um zu untersuchen, ob dasselbe auch Kali enthalte, wurden 30 Gran desselben geglüht und auf die gewöhnliche Weise weiter behandelt. Die Gegenwart des Kalis wurde erwiesen, aber, ungeachtet das absolute Gewicht des erhaltenen Chlorkaliums nicht bestimmt wurde, schien doch die Menge desselben verhältnissmässig sehr unbedeutend zu sein.

Die Eisenmenge in 51 Gran Blutlaugensalz beträgt 6,553 Gran, und diese verbinden sich mit 6,35 Cyan zu 12,9 Gran Eisencyanür. Durch eine Berechnung und einige Beobachtungen wurde Th. veranlasst, die Gegenwart von chemisch gebundenem Wasser in dem erhaltenen Eisencyanür zu vermuthen, und als er deshalb in einem passenden Apparate bei einer langsam steigenden Temperatur 36,5 Gran trocknes Pulver erhitzte, sah er eine bedeutende Quantität Feuchtigkeit sich in dem kältern Theile des Apparates absetzen. Die Temperatur wurde nicht erhöht, nachdem die kleinen Wassertropfen angefangen hatten sich abzusetzen, und dieselben zeigten durchaus keine Reaction. Das Pulver hatte nur ein helles, graulich gelbes Aussehen erhalten und hatte durch diese Operation 8,55 Gran an Gewicht verloren. Diess beträgt für 12,9 Gran 3 Gran, und wenn man die ganze

Digitized by Google

Summe von 18 Gran abzieht, so bleiben 2,1 Gran übrig für das Cyankalium. Die geringste Menge Cyankalium, welche stöchiometrisch sich mit 12,9 Cyaneisen verbinden kann, beträgt 15,65 Gran.

Merkwürdig ist es, dass die erhaltene Wassermenge nur um 0,38 Gran zu gering ist, um mit 12,9 Gran Eisencyanür Cyanwasserstoffsäure und Eisenoxydul zu bilden. Dieser Umstand veranlasste Tn., auf dieselbe Art etwas trocknes Berlinerblau zu erhitzen. Auch diess gab Wasser ab, wodurch die Farbe so sehr verändert wurde, dass dieselbe nicht von Nr. 4 der oben angeführten Nüancenreihe unterschieden werden konnte. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die Verbindungen des Eisens mit dem Cyan Hydrate bilden, und dass sie, eben so wie das Kupferoxydhydrat, nur dem Hydratwasser ihre schöne Farbe verdanken. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXI. p.* 234—256.)

Verhalten des Kupferchlorids zu Schwefelquecksilber, nach Rammelsberg.

Nach Karsten soll sich Schwefelquecksilber in einer concentrirten Lösung von Kupferchlorid ohne sichtbare Veränderung auflösen. Digerirt man Schwefelquecksilber, welches aus Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und vollständig ausgewaschen ist, in noch feuchtem Zustande mit einer grossen Menge einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid, so löst es sich auf, während die Auflösung sich bräunlich färbt, durch Bildung von Kupferchlorür. Indessen ist die Auflösung nicht vollständig, sondern es ist eine bei der dunklen Färbung der Flüssigkeit nicht sogleich sichtbare Menge Schwefel abgeschieden, welcher sich, wenn man das Ganze bis zum Kochen erhitzt, in eine Masse zusammenballt.

Wendet man eine grössere Menge Schwefelquecksilber an, und trägt dieselbe allmälig in die heisse Auflösung von Kupferchlorid, so verwandelt sich das erstere in ein orangegelbes Pulver von lebhafter Farbe, welches sich schnell zu Boden setzt, und auch beim Erhitzen des Ganzen bis zum Kochen weder seine Farbe ändert noch seine pulverige Form verliert. Es lässt sich gut auswaschen, was so lange fortgesetzt wurde, bis das Waschwasser von Silberauflösung kaum noch merklich getrübt wurde. Es lässt sich alsdann an der Luft ohne Zersetzung trocknen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch viel Kupferchlorid enthält, zeigt eine mehr braune Farbe und giebt beim Verdünnen mit Wasser, einen weissen Niederschlag von Kupferchlorür; Schwefelsäure enthält sie nicht. Wohl aber zeigt sie einen Gehalt an Quecksilber, wahrscheinlich als Chlorid in Verbindung mit Kupferchlorid.

Beim Ausschluss der Luft erhitzt, wird die Substanz schwarz, schmilzt unter Aufblähen und wird dann wieder fest. Dabei bildet sich ein Sublimat, anfangs von Schwefel, dann von Quecksilberchlorid und Schwefelquecksilber, woraus man das erstere durch Wasser

Digitized by Google

ausziehen kann. Von Chlorwasserstoffsäure wird das Pulver fast gar nicht angegriffen. Salpetersäure und Königswasser lösen es unter Abscheidung von Schwefel auf. Mit Kalilauge übergossen, wird es sogleich geschwärzt. Die alkalische Flüssigkeit enthält, wie ihr Verhalten zu Säuren und Silbersalzen nachweist, Chlorkalium und unterschwefligsaures Kali in nicht unbedeutender Menge. Der schwarze Rückstand tritt an Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig Kupfer und Quecksilber ab, löst sich aber in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel auf.

Die Analyse des Niederschlags gab folgende Resultate:

Unterschweflige Säure	5,01	16,3 S.
Schwefel	13,09	
Chlor	9,13	
Kupfer	16,02	16,55
Quecksilber	57,04	56,58

Trotz der constanten Zusammensetzung ist der Niederschlag offenbar ein Gemenge von freiem Schwefel (1½ At.), einem unterschwefligsauren Salze — wahrscheinlich dem Doppelsalze $3\,HgO, SO_2 + 5\,Cu_2O, SO_2$ — und einer Schwefel- und Chlorverbindung von Kupfer und Quecksilber (entweder $2\,(HgCl + HgS) + 3\,CuS$, oder $HgCl, 2\,HgS + HgCl, 3\,CuS$).

Bei Einwirkung des Schwefelquecksilbers auf Kupferchlorid entstehen also zunächst zwar Quecksilberchlorid und Schwefelkupfer; ein Theil des Kupferchlorids wird aber unter Bildung von Quecksilberchlorid (wahrscheinlich auch unterschweflichsaures Quecksilberoxyd) und Abscheidung von Schwefel zu Chorür reducirt, und ein anderer erfährt eine gleiche Reduction durch das gebildete Schwefelkupfer, indem unter Mitwirkung des Wassers unterschweflige Säure und Kuferoxydul entstehen. (*Pogg. Annal. LXI. p.* 401—405.)

Einige Beobachtungen über Quecksilberjodid, von Selmi.

Bekanntlich sind die Lösungen des rothen Quecksilberjodids farblos oder schwach citrongelb, aber die Verbindung scheidet sich daraus unter den gewöhnlichen Umständen in scharlachrothen Krystallen ab. Diess ist indess nicht immer der Fall.

Giesst man eine farblose alkoholische Lösung des rothen Quecksilberjodids in Wasser, so erhält man eine blassgelbe Emulsion, welche okergelbe Flocken absetzt, aber sich nur dann vollständig klärt, wenn dem Wasser eine Säure oder ein Neutralsalz zugesetzt wird. Säuert man daher das Wasser von vorn herein an, so scheidet sich gleich beim Vermischen das Jodid in Flocken ab, deren Farbe um so röthlicher ist, je wärmer das Wasser, um so blassgelber, je kälter. Das abgeschiedene flockige gelbe Jodid wird bei längerem Stehen im Lichte, beim Reiben mit oder ohne Wasser, beim Erwärmen auf

Digitized by Google

100° u. s. w. roth und krystallinisch; bleibt aber, wenn man es bei niederer Temperatur erhält, längere Zeit unverändert.

Zuweilen scheidet sich aus alkoholischen Lösungen das Jodid scheinbar ohne Ursache gelb ab. Der Grund liegt dann in Anwesenheit einiger Feuchtigkeit. Giesst man nämlich eine alkoholische Jodidlösung noch heiss zum Theil in ein ganz trocknes, zum Theil in ein feuchtes Gefäss, so wird sie im ersteren Falle ohne Trübung rothe Krystalle absetzen, im letztern sich etwas trüben und gelbes Jodid abscheiden, und zwar in kleinen Kryställchen, die bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit allmälig roth werden. Lässt man in eine alkoholische Jodidlösung einen Tropfen Wasser fallen, so bewirkt dieser, indem er den Boden gewinnt, eine gelbe Trübung, und in deren Folge eine Abscheidung des Jodids in gelber Form. Wir haben hier eine fermentähnliche Wirkung, und die Analogie wird dadurch vollständig, dass man die Abscheidung gelben Jodids keineswegs dadurch hervorrufen kann, dass man in eine gesättigte Jodidlösung etwas fertiges gelbes Jodid wirft. Das aufgelöste Jodid legt sich in rothen Krystallen über das am Boden liegende gelbe.

Schwefelsäure wirkt wie Wasser, Salpetersäure bewirkt gleichzeitige Abscheidung von rothem und gelbem Jodid, Salzsäure u. Essigsäure scheiden nur rothes ab.

Auch die Lösungen des Quecksilberjodids in Jodwasserstoffsäure, Quecksilberchlorid, alkalischen Jodüre u. Chlorüren sind farblos oder gelb. Nur ganz concentrirte und kochende alkalische Jodürlösungen geben eine rothe Lösung und rothe Krystalle. — In der Regel scheidet sich die Doppelverbindung aus den Lösungen in gelben Krystallen ab, welche mit der Zeit roth werden — wobei sie sich zum Theil trüben, ohne die Krystallform zu verlieren, zum Theil aber zersetzen. Zuweilen erhält man jedoch, namentlich die Verbindungen von Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid unmittelbar in rothen Krystallen.

Aus gemischten Lösungen von Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid krystallisirt stets eine Verbindung, welche ein grösseres Verhältniss von Jodid enthält, als die Lösung. Behandelt man diese Verbindung mit warmem Wasser, so löst sie sich häufig nicht ganz auf, sondern hinterlässt eine jodidreichere Verbindung oder reines Jodid. die sich abscheidenden Krystalle sind anfangs gelblich; auch aus der Mutterlauge werden anfangs farblose Krystalle erhalten; beide werden aber mit der Zeit, besonders beim Reiben, roth. (*L'Institut No.* 534.)

Kleinere Mittheilungen.

Entwässerung des Alkohols. Jahn bemerkte im *Arch. d. Pharm. XXXIV. p.* 16, dass in einem von ihm angestellten Versuche Spiritus, der 6 Wochen lang in einer Blase im ungeheizten Zimmer (im Sommer) gehangen habe, dünner und nicht concentrirter geworden sei. Dagegen haben nun Gruner, Uterhank, Meurer u. Bley im *Arch. d. Pharm. XXXV. p.* 27—31

Digitized by Google

Bemerkungen publicirt, aus denen sich ergiebt, dass bei Anwendung eines schon 80° haltenden Alkohols, gehörig mit Leim überzognen Blasen, und einer gleichmässigen Temperatur von wenigstens 25° die Entwässerung sehr wohl bis zu 95—97° gelingt. Wasserfrei kann man aber den Alkohol nicht erhalten.

Darstellung eines chemisch reinen Gemenges von kohlens. Kali und kohlens. Natron. Du Menil empfiehlt das zum Aufschliessen von Silicium so häufig angewendete Gemenge gleicher Atome kohlens. Kalis u. kohlens. Natrons sich durch Einäscherung des Seignettesalzes in hinreichend geräumigen Tiegeln, Ausziehen der Masse mit Wasser und Verdampfen des Filtrats zur Trockne zu bereiten. (*Arch. d. Pharm. XXXV. p.* 17.)

Unterscheidung von *Aq. amygdal. amar.* und *Aq. laurocerasi.* Nach Fr. Wilh. Weber soll man von dem Wasser einige Drachmen ungefähr mit 1 Scrupel Aetzammoniak versetzen. *Aq. laurocerasi* wird dadurch milchweiss, *Aq. amygdal. amar.* bleibt klar. (*Arch. d. Pharm. XXXV. p.* 17.)

Zersetzung des Goldschwefels im Lichte. Ingenohl u. Andere haben die Erfahrung gemacht, dass der nach Vorschrift der *Pharm. hannov.* ganz sorgfältig dargestellte, an schattigem Orte schnell getrocknete und vollkommen tadellose Goldschwefel, der sich in dunklen Gefässen lange unzersetzt hält, im Lichte heller wird und dann bei der Untersuchung einen Gehalt von Antimonoxyd und Schwefelsäure zeigt. Wackenroder bestätigt diese Erfahrung, so wie die von Otto, dass der gefällte Goldschwefel beim Trocknen an der Luft stets oxydhaltig werde. Das aus Schwefelantimonnatrium gefällte Präparat zeigt eine so auffallende Zersetzung im Lichte nicht. (*Arch. d. Pharm. XXXV. p.* 255—258.)

Untersuchung der Debrecziner Soda. Die aus dem sodahaltigen Boden der Theissgegend in Ungarn ausgelaugte Soda, welche steinharte, bläulichweise, zum Theil von einer lockern Verwitterungsrinde bedeckte Stücke bildet, besteht nach einer Untersuchung von Wackenroder — nachdem sie durch Glühen ungefähr 6 p. c. hygrosk. Wasser verloren hat — aus 89,8 kohlens. Natron, 4,3 Chlornatrium, 1,6 schwefels. Natron, 1,5 dreib. phosphors. Natron, 0,03 schwefels. Kali, 0,25 Dreiviertel kohlens. Magnesia, 0,24 kohlens. Kalk, 0,42 kieselerdehaltigem Eisenoxyd, 1,61 kiesels. Natron und 0,15 Kieselerde. (*Arch. d. Pharm. XXXV. p.* 271—279.)

Eisenfeile als Reagens auf Arsenik. Baumann empfiehlt zu Nachweisung kleiner Arsenikmengen den zu untersuchenden Körper mit seinem 3—6fachen Volum arsenikfreier und ausgeglühter Eisenfeile zusammenzureiben und auf Kohle in der Reductionsflamme des Löthrohrs zu erhitzen. Auch bei den kleinsten Mengen Arsens wird dann wenigstens der Geruch entwickelt. (*Arch. d. Pharm. XXXV. p.* 264—267.)

Farbe des salpetersauren Kupfers. Eine Lösung von Kupfer in möglichst wenig Salpetersäure ist grün. Versetzt man sie nach Lüdersen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, so entwickelt sich der Geruch nach salpetriger Säure und die Lösung wird blau. Leitet man in die blaue Lösung einen Strom von salpetrigsaurem Gas, so wird sie grasgrün. (*Arch. d. Pharm. XXXV. p.* 255.)

Digitized by Google

Falsche *Rad. Pimpinellae.* MÜNZEL hat kürzlich statt Pimpinellwurzel aus einer Drogueriehandlung die Wurzel der wildwachsenden *Pastinaca sativa* erhalten. Letztere ist federkiel- bis fingersdick, äusserlich bräunlichgelb, gerade, kegelförmig, faserig, wenig ästig, holzig und leicht zerbrechlich. Auf dem Querschnitt sind keine braunen Saftpunkte zu sehen. Der Geschmack ist nicht scharf, sondern mild und möhrenartig. (*Arch. d. Ph. XXXV. p.* 294.)

Tinct. Opii und *Liq. Ammonii anisatus* werden bekanntlich häufig zusammen verschrieben. REINSCH hat bei 24stündigem Stehen einer solchen Mischung eine Abscheidung von krystall. Morphin bemerkt, welcher wohl durch Zusatz von Alkohol vorzubeugen wäre. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 29.)

Verfälschtes *Gummi arabicum.* Unter dem Namen von avarirtem *G. arabic.* in Speciesform findet sich nach RICKER eine grösstentheils aus Kirschgummi bestehende und daher nicht einmal zu Tinte brauchbare Waare. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 100.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Bei **Leopold Voss** in **Leipzig** ist zu haben:

Ph. Fr. de Siebold,

FLORA JAPONICA

SIVE PLANTAE, QUAS IN IMPERIO JAPONICO COLLEGIT, DESCRIPSIT, EX PARTE IN IPSIS LOCIS PINGENDAS CURAVIT.

REGIS AUSPICIIS EDITA.

Sectio I. continens plantas ornatui vel usui inservientes digessit

J. G. Zuccarini.

Vol. I. (20 Fasc.) et Vol. II. Fasc. 1—3. Cum 115 tabb. pict. fol. Lugduni Bat., 1835—42. 107 Thlr. 10 Ngr., schwarz 53 Thlr. 20 Ngr.

Bei **Leopold Voss** in **Leipzig** erschienen:

Die anatomischen Abbildungen

des 15. und 16. Jahrhunderts.

Historisch und bibliographisch erläutert

von

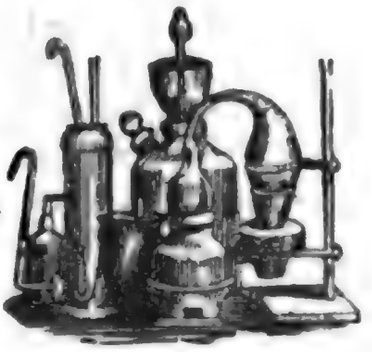
Ludwig Choulant.

4. 1843. 12 Ngr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



8. Mai 1844. № 19.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die flüchtigen Säuren der Butter, von J. U. Lerch. — Ueber die Zuckersäure und ihre Salze, von Heintz. (Schluss.) — Erdmann und Marchand über das Atomgewicht des Calciums.

KL. MITTH. Untersuchung des Milchsaftes der *Asclepias syriaca*, von A. Schultz. — Aethogen (Borstickstoff). — Phosphorstickstoff. — Kartoffelasche. — Brenzgallussäure zum Haarfärben. — Wässriges Galläpfelinfusum. — Darstellung der grauen Quecksilbersalbe. — *Aqua Sinapeos.* — *Charta vesicatoria* nach Heusler. — *Syrupus gummosus* nach Heusler. — Doppeltkohlens. Kali. — Rothe Tinte nach Heusler. — Krystallisirtes essigs. Kali.

Ueber die flüchtigen Säuren der Butter, von J. U. Lerch.

Die Resultate dieser im Laboratorium von Redtenbacher ausgeführten Untersuchung sind folgende: Die Butter enthält 4 flüchtige Säuren, die in sehr einfacher Relation stehen: Buttersäure = $C_8 H_8 O_4$ (wie Pelouze u. Gélis), Capronsäure = $C_{12} H_{12} O_4$, Caprylsäure (neu) = $C_{16} H_{16} O_4$ u. Caprinsäure = $C_{20} H_{20} O_4$. Statt der Buttersäure und Capronsäure giebt die Butter zuweilen eine andere Säure, Vaccinsäure, welche — der Summe beider Säuren minus 1 At. Sauerstoff zu sein scheint und sehr leicht in Buttersäure und Capronsäure zerfällt. Bei der Darstellung dieser Säuren schlug der Verf. folgendes Verfahren ein:

Frische Butter wurde in einer Destillirblase mit Kali vollständig verseift, diese Seife noch in der Blase mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, hierauf der Helm aufluting und die wässrige Flüssigkeit bis auf ein Viertel abdestillirt. Alsdann wurde wieder frisches Wasser zugegossen, dieses abermals abdestillirt, und damit so lange fortgefahren, als das abdestillirte Wasser noch sauer reagirte. Die flüchtigen fetten Säuren werden auf diese Weise wie ätherische Oele mit übergeführt. Die Einwirkung der Luft ist ebenfalls ganz ausgeschlossen. Man erhält etwa auf ein Pfund Butter 4 bis 5 Maas einer milchigen Flüssigkeit, auf der Oeltropfen, zum Theil auch festes oder schmieriges Fett schwimmt. Das überdestillirte Wasser wurde in derselben Flasche sogleich mit Barytwasser gesättigt und bis zu Ende der Destillation wohl verschlossen stehen gelassen. Nach beer

Digitized by Google

digter Destillation wurde die Blase gereinigt und die mit Barytwasser gesättigten Flüssigkeiten darin bei aufgesetztem Helm bis etwa auf den zwanzigsten Theil eingedampft und die noch heisse concentrirte Lauge zuletzt in einer Retorte bis zur Trockne gebracht.

Die auf diese Weise erhaltene Barytsalzmasse besteht aus zwei Theilen, aus einem leichtlöslichen und einem schwerlöslichen. Der leichtlösliche Theil besteht nach Umständen aus buttersaurem und capronsaurem Baryt, oder blos aus dem Barytsalze der Vaccinsäure, dann ist aber keine oder nur wenig Butter- und Capronsäure vorhanden. Der schwerlösliche Theil besteht wieder aus den Barytsalzen zweier verschiedenen Säuren, welche beide zusammen Chevreul als caprinsauren Baryt beschrieb. Die schwerlösliche Barytsalzmasse beträgt etwa den zwanzigsten Theil der leichtlöslichen, und die ganze Barytsalzmasse etwa den zehnten Theil der verseiften Butter. Um die verschiedenen Barytsalze von einander zu trennen, nimmt man die rückständige Barytsalzmasse und kocht sie mit etwa 5—6 Theilen Wasser. Der leichtlösliche Theil löst sich auf, der schwerlösliche bleibt zurück. Die Auflösung der leichlöslichen Salze wird zum Krystallisiren gebracht. Schiessen bei der ersten Krystallisation Krystalle von dem Ansehen des benzoësauren Kalkes, welche nicht verwittern, d. i. capronsaurer Baryt an, so hat man noch das zweite Barytsalz, den buttersauren Baryt, in der Auflösung. Bilden sich aber nussgrosse Drusen kleiner Krystalle, welche rasch verwittern, vom Ansehen mancher Drusen des kohlensauren Kalkes der Natur, so ist diess vaccinsaurer Baryt; man hat dann keinen buttersauren und capronsauren Baryt zu suchen.

Die Umstände, unter welchen die Butter Vaccinsäure oder Butter- und Capronsäure enthält, sind nicht bekannt. Die Butter im Sommer 1842, so wie im darauf folgenden Winter, enthielt bei mehreren Versuchen keine Spur eines andern leichtlöslichen Barytsalzes, als vaccinsauren Baryt; dafür die Butter im Sommer 1843 wieder keine Vaccinsäure, sondern die beiden anderen, Butter- und Capronsäure.

Die leichtlösliche Barytsalzmasse, welche Butter- und Capronsäure enthält, wird, um diese beiden Säuren zu scheiden, im Wasser gelöst und zur Krystallisation abgedampft. Schon die ersten Krystallisationen erscheinen als lange seidenglänzende, büschelförmig zusammenhängende Nadeln, trifft man die Concentration der Lauge genau, so schiesst fast alles capronsaure Salz heraus. Die ganze Lauge erstarrt zu einem Brei von feinen Nadeln, die man von der Lauge gut abpresst und durch Umkrystallisiren reinigt. Die übrige Lauge lässt man nun freiwillig, am besten in der Sonne krystallisiren. Zuerst schiesst noch etwas capronsaurer Baryt an, dann ändert sich die Form der Krystalle; es erscheinen perlmutterglänzende blättrige Krystalle, und die späteren Krystallisationen alle sind fast reiner, buttersaurer Baryt, der noch durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Die schwerlösliche Barytsalzmasse wird in so viel kochendheissem Wasser gelöst, als zur vollständigen Auflösung nöthig ist, und

Digitized by Google

noch heiss filtrirt. Während des Abkühlens füllt sich die Flüssigkeit mit feinen, fettglänzenden Schuppen von caprinsaurem Baryt, welche sich als krystallinischer Niederschlag absetzen. Die abgegossene Lauge wird nochmals um den vierten Theil eingedampft, wodurch eine neue Menge von caprinsaurem Baryt anschiesst. Sämmtliche Krystalle des caprinsauren Baryts werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Die Mutterlauge, aus welcher der caprinsaure Baryt herauskrystallisirte, enthält den caprylsauren Baryt aufgelöst. Man lässt sie am besten in der Sonne verdampfen, wodurch mohngrosse Körner und Wärzchen von caprylsaurem Baryt anschiessen. Auch diese werden durch erneuerte Krystallisation gereinigt.

Auf diese Weise lassen sich die leicht- und schwerlöslichen Barytsalze am besten trennen. Eine absolute Trennung ist unmöglich. Es bleiben bei dem Uebergange der Krystallisationen des einen Salzes in das andere, gemischte Krystalle und Laugen zurück, welche bei kleiner Menge nicht verarbeitet zu werden verdienen.

Buttersäure*. Der Verf. untersuchte das Barytsalz, das Silbersalz und die Aetherverbindung.

Das Barytsalz krystallisirt bald in perlmutterglänzenden Blättchen und Prismen, bald in harten, körnigen Krusten. Nach dem Verfasser ist es wasserfrei und bei 100° unschmelzbar (wovon Pelouze und Gélis das Gegentheil fanden). Bei der Analyse muss man das Salz vor der Mischung mit Kupferoxyd mit seinem 3—4fachen Vol. geglühten phosphorsauren Kupferoxyds zusammenreiben, wenn die Kohlensäure vollständig ausgetrieben werden soll. Man erhielt so:

		prismatisches Salz.		körniges Salz.			
C	31,10	31,15	30,85	31,34	8 =	606,83	31,10
H	4,55	4,51	4,55	4,72	7 =	87,36	4,47
O	15,33			15,32	3 =	300,00	15,38
BaO	49,02			48,71	1 =	956,88	49,05
	100,00			100,00		1951,07	100,00

Das Silbersalz wird durch Fällung von salpetersaurem Silber mit concentrirter butters. Barytlösung als käsiger Niederschlag erhalten. Findet dabei eine Reduction Statt, so ist etwas Vaccinsäure vorhanden. Das Silbersalz besteht aus:

C	24,85	8 =	606,8	24,81
H	3,63	7 =	87,3	3,57
O	11,96	3 =	300,0	12,27
AgO	59,56	1 =	1451,6	59,35
	100,00		2445,8	100,00

* In Mulder's Laboratorium ist die Buttersäure neuerdings = $C_8 H_6 O_3 + HO$ gefunden worden, was der Verf. nicht bestätigt.

Digitized

Buttersaurer Aether wird leicht durch Kochen des Barytsalzes mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Er schwimmt oben auf; man nimmt ihn ab, wäscht ihn mit Wasser, entwässert ihn durch Chlorcalcium, und rectificirt. Er kocht bei 110° und besteht aus:

C	62,29	12	=	910,25	62,35
H	10,46	12	=	149,75	10,25
O	27,25	4	=	400,00	27,40
	100,00			1460,00	100,00

Capronsäure. Das Barytsalz krystallisirt in 1—1½ Zoll langen, büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln, ist wasserfrei und luftbeständig; besteht aus:

C	39,58	38,53	39,23	12	= 910,24	39,50
H	5,91	6,27	6,09	11	= 137,27	5,05
O	13,04			3	= 300,00	13,02
BaO	41,47			1	= 956,88	41,53
	100,00				2304,4	100,00

Das Silbersalz wird dargestellt wie das buttersaure Silber, ist aber viel schwerer löslich, nicht krystallisirbar; besteht aus:

C	32,22	32,38	12	= 910,2	32,52
H	4,95	4,94	11	= 137,2	4,90
O	11,10		3	= 300,0	11,72
AgO	51,73		1	= 1451,6	51,86
	100,00			1799,0	100,00

Capronsaurer Aether, dargestellt wie der buttersaure, scheidet sich leichter ab, kocht bei 120°, riecht und schmeckt stärker, aber weniger fein. Besteht aus:

C	66,81	66,89	16	= 1213,66	66,93
H	11,16	10,99	16	= 199,67	11,01
O	22,03	22,12	4	= 400,00	22,06
	100,00	100,00		1813,33	100,00

Caprylsäure. Bei gewöhlicher Temperatur schmierig, unter + 10° in Nadeln krystallisirbar, in Wasser schwerlöslich, sauer und scharf schmeckend, nach Schweiss riechend. Das Barytsalz kryst. aus heissen Lösungen in hellglänzenden Schüppchen, bei freiwilliger Verdampfung in weissen Körnern, ist wasserfrei, luftbeständig, bei 100° nicht schmelzbar, in Wasser schwerlöslich; besteht aus:

C	45,48	16	=	1213,66	45,66
H	7,10	15	=	187,19	7,04
O	11,42	3	=	300,00	11,29
BaO	36,01	1	=	956,88	36,01
	100,00			2657,73	100,00

Digitized by Google

Das fast unlösliche Silbersalz besteht aus:

C	38,14		16	= 1213,6	38,49
H	5,88	6,22	15	= 187,2	5,93
O	9,90		3	= 300,0	9,51
AgO	46,13		1	= 1451,6	46,07
	100,00			3152,4	100,00

Das bei 100° schmelzbare, schwerlösliche Bleisalz besteht aus:

C	39,08	16	= 1213,6	39,21
H	6,17	15	= 187,2	6,05
O	9,28	3	= 300,0	9,68
PbO	45,47	1	= 1394,5	45,06
	100,00		3095,3	100,00

Caprinsäure, wie Caprylsäure. Das Barytsalz krystallisirt aus heissen Lösungen in feinen fettglänzenden Nadeln und Schüppchen, bei freiwilliger Verdampfung auch in dendritisch angeordneten Schüppchen, ist sehr schwerlöslich, wasserfrei, luftbeständig. Besteht aus:

C	50,26	50,27	20	= 1517,08	50,38
H	7,91	7,83	19	= 237,11	7,87
O	10,13		3	= 300,00	9,97
BaO	31,70		1	= 956,88	31,78
	100,00			3011,07	100,00

Vaccinsäure. Der vaccinsaure Baryt erscheint in den oben beschriebenen Krystalldrusen; sie enthalten Krystallwasser, verwittern sehr leicht an der Luft, werden ganz kreideartig, riechen sehr stark nach Butter, während reiner capron- und buttersaurer Baryt gar nicht verwittern und fast geruchlos sind. Der vaccinsaure Baryt ist im Wasser etwa wie buttersaurer Baryt löslich. Die gesättigte Auflösung ist dickflüssig wie Oel. Wenn man vaccinsauren Baryt in Wasser löst, in einer Retorte wieder abdampft, so krystallisirt er wieder unverändert heraus. Lässt man die Krystalle lange an der Luft liegen, so verlieren sie endlich fast ganz ihren Geruch. Werden sie nun wieder aufgelöst, so krystallisiren sie nicht mehr heraus; sondern dafür erhält man Krystallisationen von capron- und buttersaurem Baryt. Dasselbe geschieht, wenn man eine Lösung davon lange an der Luft stehen lässt, oder in offenen Schalen längere Zeit kocht. Dabei scheidet sich kein Baryt ab, es entwickeln sich keine sauren Dämpfe, die Neutralität bleibt dieselbe. Es sättigt also Vaccinsäure gerade so viel Baryt, als die daraus entstandenen zwei Säuren. Die relative Menge des entstandenen capron- und buttersauren Baryts steht im Verhältnisse der Atomgewichte dieser beiden Salze. Zerlegt man vaccinsauren Baryt mit Schwefelsäure an der Luft, destillirt die abgeschiedene Säure über, sättigt sie mit Baryt und krystallisirt die Lauge, so erhält man wieder nur capron- und buttersauren Baryt. Versetzt man eine Auflösung von vaccinsaurem Baryt mit Silberlösung,

Digitized by Google

so entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, welcher in kurzer Zeit reducirt wird und heftig nach Buttersäure riecht.

Die Vaccinsäure ist also offenbar von gleicher Sättigungscapacität wie Capronsäure und Buttersäure zusammen, enthält aber wahrscheinlich weniger Sauerstoff. Zwei frühere, aber noch ohne Kenntniss von der Veränderlichkeit des Salzes angestellte Analysen mit vaccins. Baryt gaben 46,36 – 46,44 Baryt (Atomgew. 4128—4124). Die Formel $C_{20} H_{18} O_8 + 2 BaO$ fordert 46,11 Baryt (Atomgew. 4156). (*Annal. d. Chem. u. Pharm. XLIX. p.* 212—231.)

Ueber die Zuckersäure und ihre Salze, von Heintz.

(Schluss.)

Zuckersaures Cadmiumoxyd. Man erhält dieses Salz, wenn neutrales zuckersaures Kali durch ein lösliches Cadmiumsalz gefällt wird. Man wendete dazu theils salpetersaures, theils schwefelsaures Cadmiumoxyd an. Das Salz ist schwer, fast unlöslich in kaltem Wasser. In heissem Wasser ist es etwas löslicher. Wird es kalt gefällt, so bildet es einen weissen flockigen Niederschlag, der sich schwer auswaschen lässt. Giesst man aber die kochend heissen Auflösungen der beiden Salze zusammen und kocht die Mischung längere Zeit, so setzt sich ein weisses, schweres, krystallinisches Pulver ab, das leicht ausgewaschen werden kann. Die Form der Krystalle, woraus der Niederschlag besteht, kann unter dem Mikroskop nicht deutlich erkannt werden. Sie erscheinen meistens nadelförmig, oft aber auch, besonders wenn sich das Salz aus einer verdünnten Lösung während des Abdampfens absetzt, concentrisch zu Kugeln gruppirt. Wird das in der Kälte frisch gefällte flockige zuckersaure Cadmiumoxyd gekocht, so ballt es zuerst harzartig zusammen, und wird durch längeres Kochen endlich fest und spröde.

C	22,09	22,19	22,32	6	22,57
H	2,52	2,54	2,55	4	2,50
O	34,73	34,61	34,98	7	35,04
CdO	40,66	40,66	40,15	1	39,89
	100,00	100,00	100,00		100,00

Zuckersaures Bleioxyd. Dieses Salz ist schon vielfach dargestellt worden. Man benutzt es, seiner Schwerlöslichkeit willen, schon seit der Entdeckung der Zuckersäure zu ihrer Darstellung. Analysirt hat es zuerst Guérin Varry, der aber eben so wenig eine richtige Formel dafür aufstellte, als kurze Zeit darauf Erdmann. Die Analysen dieses Chemikers zeigen aber, dass es sehr schwer ist, ein constant zusammengesetztes Salz darzustellen. Später wollte Thaulow ein fünfbasisches Bleisalz erhalten haben, worin ihm aber bekanntlich von Hess widersprochen wurde. Des Verf. Resultate schliessen sich denen von Hess an. Er stellte nämlich, ganz genau

Digitized by Google

nach der Vorschrift von THAULOW, das Bleisalz dar, wusch es aber mit frisch ausgekochtem Wasser aus und trocknete es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe, um den Zutritt der Kohlensäure so viel als möglich zu vermeiden. Dennoch entwickelte das so erhaltene trockne Salz, wenn es mit Wasser angeschüttelt und mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt wurde, einige Bläschen von Kohlensäure. Die Analyse gab:

C	10,89	10,82
H	1,17	1,17
O	11,82	11,86
PbO	76,12	76,15

Diese Analysen gaben also von denen THAULOW's durchaus verschiedene Resultate.

Der Verf. kam nun auf den Gedanken, dass das Salz Essigsäure in seiner Zusammensetzung enthalten möchte, worauf auch schon die Untersuchungen von HESS hinzudeuten schienen. Er zersetzte eine hinreichende Menge des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, und liess die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Papier bedeckt, 24 Stunden stehen. Es war der Schwefelwasserstoffgeruch vollständig verschwunden, und an dessen Stelle der nach Essigsäure getreten. Er war deutlich, doch schwach. Man destillirte daher die Flüssigkeit so weit ab, dass der Rückstand schwach gelb gefärbt war. Das Destillat hatte denselben schwachen Geruch nach Essigsäure, während der Rückstand stärker danach roch. Einen Theil des sauren Destillats sättigte man mit kohlensaurem Natron, und dampfte stark ein; dann setzte man Eisenchlorid hinzu, und bekam die charakteristische dunkelrothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds. Das übrige wurde gleichfalls mit kohlensaurem Natron gesättigt und in der Kochhitze mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt. Es schieden sich nach einiger Zeit Kryställchen von essigsaurem Quecksilberoxydul ab. Den Rückstand von der Destillation der sauren Flüssigkeit sättigte man darauf mit kohlensaurem Kali und setzte Essigsäure hinzu, bis die Flüssigkeit den Geruch danach annahm. Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle ab, die an allen Eigenschaften als saures zuckersaures Kali erkannt wurden. Das Salz enthält aber ausser Essigsäure auch noch etwas Kohlensäure, und dadurch erklärt sich der Kohlenstoffüberschuss in den Analysen.

Eine indirecte Bestätigung erhält diese Behauptung dadurch, dass es dem Verf. gelungen ist, eine constant zusammengesetzte Verbindung von salpetersaurem und zuckersaurem Bleioxd zu erhalten. Er wollte nämlich versuchen, dieses durch Fällung des salpetersauren Bleioxyds mit zuckersauren Kali darzustellen. Zu dem Ende wurde das letztere mit einem Ueberschuss von ersterem gekocht. Anfangs schied sich ein flockiges, dann harzartig zusammenballendes Salz ab, von dem man, sobald Kryställchen sich abzusetzen begannen, die klare Flüssigkeit abgoss. Aus dieser schieden sich weisse Krystallschüppchen in Menge aus, welche unter dem Mikroskop betrachtet,

Digitized by Google

keit lässt er sich vollkommen, allein nur sehr langsam, auswaschen; weil er die Poren des Filtrums verstopft, und dadurch das Durchlaufen der Flüssigkeit hindert. In Säuren ist es löslich, obgleich ziemlich schwer.

Dieses Salz hat bei vielen Darstellungen nicht sehr übereinstimmende analytische Resultate gegeben, was wohl in den Schwierigkeiten seinen Grund hat, welchen man überhaupt bei Darstellung von Wismuthoxydsalze begegnet. Indessen ist es besonders auffallend, dass man nur einmal ein Salz erhielt, in welchem sich auf sechs Atome Kohlenstoff acht Atome Wasserstoff vorfanden. In den übrigen war stets der Wasserstoffgehalt zu gering.

Obgleich man weder Kali noch Salpetersäure in den analysirten Salzen auffinden konnte, auch das bei ihrer Darstellung angewendete salpetersaure Wismuthoxyd rein war, endlich durch Zersetzung des Salzes mit Schwefelwasserstoff Zuckersäure wieder gewonnen werden konnte, so wagt H. doch nicht, auf die angeführten Analysen gestützt, zu behaupten, dass diese Säure in dem Wismuthsalze mehr Wasser verlieren könne, als in denen mit andern Basen.

Zuckersaures Kupferoxyd. Wenn man Kupferoxydhydrat mit Zuckersäure im Ueberschuss kalt behandelt, so erhält man eine grüne Auflösung. Vermeidet man aber einen Ueberschuss der Säure, so fällt in der grünen Auflösung ein grüner Niederschlag zu Boden, welcher durch Kochen nicht schwarz wird, also nicht aus Kupferoxydhydrat besteht. Will man den Niederschlag aussüssen, so löst er sich nach und nach in dem Waschwasser auf. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich beim Adampfen im Wasserbade das Salz nur schwer wieder aus, bis es zuletzt zu einer grünen, durchaus amorphen Masse eintrocknet.

Auch durch doppelte Zersetzung des sauren oder neutralen zukkersauren Kalis mit schwefelsaurem Kupferoxyd lässt sich das Kupferoxydsalz nicht darstellen, denn man erhält durch Vermischen ihrer Auflösungen keinen Niederschlag, weder in der Kälte, noch beim Kochen.

Wenn man saures zuckersaures Kali mit einen Ueberschuss von Kupferoxydhydrat in der Kälte oder in der Hitze behandelt, so erhält man, wie im vorigen Falle, eine grüne Auflösung und einen grünen Niederschlag, der sich beim Auswaschen nach und nach auflöst. Beim Abdampfen im Wasserbade wird die Flüssigkeit zuerst fast gallertartig, und endlich bleibt eine amorphe Masse zurück. Es gelang durchaus nicht, ein krystallisirtes Doppelsalz zu erhalten, von welchem Hess spricht.

Zuckersaures Silberoxyd. Wenn man eine Auflösung von Zuckersäure zu salpetersaurem Silberoxyd setzt, so erhält man, gegen Guérin Varry's Behauptung, weder in der Kälte noch im Kochen, selbst in concentrirten Lösungen, eine Fällung. Wenn man aber, statt der Säure selbst, saures zuckersaures Kali anwendet, so entsteht sogleich ein Niederschlag. Nimmt man neutrales zuckersaures Kali, so erfolgt auch bei gehöriger Concentration der Flüssigkeiten sogleich

Digitized by Google

ein weisser flockiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen ganz auflöst. In Ammoniak ist er sehr leicht löslich, wird aber in dieser Auflösung bald zersetzt, indem sich metallisches Silber abscheidet. Durch Kochen geschieht dies sogleich, und das Silber legt sich dann als Metallspiegel an die Wände des Glases an. Kocht man den aus neutralen Auflösungen frisch gefällten flockigen Niederschlag, so bildet sich aus ihm ein krystallinisches schwer lösliches Pulver, das leicht ausgewaschen werden kann, aber leicht schwarz wird. Nach einigen Bemühungen gelang es, das Mittel aufzufinden, durch welches eine Schwärzung ganz vermieden werden kann. Sorgt man nämlich dafür, dass stets ein Ueberschuss von zuckersaurem Kali in der Flüssigkeit enthalten ist, so erhält man immer ein weisses Salz, es müsste denn sein, dass der zuckersaure Kali selbst schon unrein wäre. Am besten thut man also, durch Zutröpfeln von nur geringen Mengen der salpetersauren Silberoxydauflösung zu der des zuckersauren Salzes immer nur kleine Antheile zu fällen.

Das so erhaltene krystallinische Pulver bildet, unterm Mikroskop betrachtet, ähnliche concentrische Krystallanhäufungen, wie das Bleioxydsalz. Wenn es beim Erkalten der Auflösung herauskrysallisirt, so besteht es meistens aus dünnen Blättchen, die von zwei parallelen geraden und zwei gebogenen Linien von verschiedener Krümmung umschlossen zu sein scheinen. Es besteht aus:

C	16,72	16,69	16,94	6	16,99
H	1,92	1,90	1,98	4	1,88
O	27,12	27,16	26,54	7	26,40
AgO	54,24	54,25	54,54	1	54,73

Einen Zuckersäureäther durch Destillation der Säure mit Schwefelsäure und Alkohol oder durch Einwirkung von trocknem Salzsäuregas auf eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol darzustellen, gelang nicht.

Es giebt also kein zuckersaures Salz, welches weniger als 8 H auf 6 C enthält, wohl aber mehrere, die Krystallwasser enthalten, welches bei 100° noch nicht entweicht. Da nun mit Kali und Ammoniak krystallisirbare saure Salze bestehen, so kann nur die Wahl sein, ob die Säure einbasisch = $C_6 H_4 O_7$, HO, oder zweibasisch = $C_{12} H_8 O_{14}$, 2 HO sei. Im ersten Falle enthalten die sauren Salze gleiche Aeq. neutrales Salz und Zuckersäurehydrat. Da nun auch die vergeblichen Versuche, Salze mit 2 Basen darzustellen und die Zusammensetzung der Verbindung von salpeters. und zuckers. Bleioxyd für die einbasische Natur sprechen, so entscheidet sich der Verf. für die einfachere Ansicht. Thaulow's Analyse des Zinksalzes zeigt ja auch, dass das Wasser in diesem nur Krystallwasser ist, und ein gleiches fand der Verf. mit der zuckersauren Magnesia. Er erhitzte nämlich das Salz auf 150—160° bis es nicht mehr an Gewicht abnahm; es schien sich dabei nicht zu verändern, wurde nur schwach gelblich und enthielt dann 17,83—17,64 p. c. Magnesia; die Formel $C_6 H_4 O_7$, MgO fordert 17,71. Da sich aus diesem Salze das saure

zuckersaure Kali wieder darstellen liess, so war es als unzersetzt zu betrachten. (*Pogg. Annal. LXI. p.* 315—352.)

Erdmann und Marchand über das Atomgewicht des Calciums.

Bekanntlich sind den Verfassern von Berzelius (Centralbl. 1843. S. 678.) Einwürfe gegen ihre Bestimmung des Calciumaequivalents gemacht worden. Sie beantworten dieselben, was das Thatsächliche anlangt, mit folgenden Worten:

Was die Einwendungen gegen unsere Versuche über die Zusammensetzung des kohlensauren Kalkes anlangt, so wird zunächst angenommen, dass der von uns dargestellte kohlensaure Kalk (von den Versuchen mit dem Doppelspathe ist nichts erwähnt) Talkerde enthalten haben müsse. Diese Annahme ist nicht begründet. Unser Chlorcalcium war, wie fast alles im Handel vorkommende, Nebenproduct von der Ammoniakbereitung, und also in Folge des Kalküberschusses, mit welchem es in Berührung gewesen war, schon im rohen Zustande von Talkerde völlig frei.

In Betreff der Schwierigkeiten, welche der Darstellung eines chlor- und wasserfreien kohlensauren Kalkes entgegenstehen, müssen wir der Angabe von Berzelius vollständig beipflichten. Wäscht man den mit kohlensaurem Ammoniak aus Chlorcalcium gefällten Niederschlag mit siedendem Wasser nur so lange aus, bis das abfliessende Waschwasser sich nicht mehr mit salpetersaurem Silber trübt, so findet man das Präparat stets chlorhaltig. Dampft man indessen das Waschwasser, welches chlorfrei zu sein scheint, auf ein sehr geringes Volumen ein, so giebt es eine sehr sichtbare Chlorreaction. Die Entfernung der letzten Spuren von chlorhaltiger Mutterlauge aus dem Niederschlage fordert sehr lange Zeit, indessen haben wir uns überzeugt, dass sie möglich ist. Um den Schwierigkeiten der Entfernung der letzten Spuren von Wasser und Chlor aus dem künstlich dargestellten kohlensauren Kalke zu entgehen, haben wir bei erneuten Versuchen eine andere Methode der Bereitung angewandt; leider führte auch sie nicht zum Ziele und wir mussten zu dem natürlichen kohlensauren Kalke zurückkehren, dessen Zerlegung Resultate lieferte, welche ganz mit den früher erhaltenen übereinstimmten.

Was die Bemerkung anlangt, dass bei der Wägung die Berechnung auf den luftleeren Raum eine überflüssige Correction sei, so können wir dieser Behauptung durchaus nicht beistimmen. Folgendes Beispiel mag die Nothwendigkeit solcher Reductionen erläutern. Während 1 Kilogr. kohlensaurer Kalk von 2,71 spec. Gew. in der Luft bei + 15° und 0,760 M. Bar. 0,4472 Grm. verliert, wird 1 Kilogr. kaustischer Kalk von 3,08 spec. Gew. unter denselben Umständen nur um 0,3906 Grm. leichter. Wendet man nun zur Analyse 20 Grm. kohlensauren Kalk an, welche 28 Grm. kaustische Kalkerde liefern, so

Digitized by Google

beträgt der durch Nichtberücksichtigung der verdrängten atmosphärischen Luft entstandene Wägungsfehler nicht weniger als 11 Milligrammen.

Um den Einwendungen, welche gegen die Reinheit des angewandten Präparates gemacht werden könnten, zu begegnen, versuchten wir zunächst, kohlensauren Kalk nach einer andern Methode als der früher angewandten zu bereiten.

Wir zersetzten durch Fällung von reinem Chlorcalcium mit kohlensaurem Ammoniak erhaltenen kohlensauren Kalk in der Glühhitze, lösten den erhaltenen Aetzkalk in Wasser und fällten daraus durch einen Strom von gewaschner Kohlensäure kohlensauren Kalk. Das erhaltene Präparat zeigte sich völlig chlorfrei. Dagegen fand sich, dass es unmöglich war, den so gefällten kohlensauren Kalk unterhalb der Temperatur, wobei er Kohlensäure verliert, zu entwässern. Selbst bei 200° hielt das Pulver noch hartnäckig einen Theil seines Wassers zurück.

Wir versuchten, die Menge des in dem Salze enthaltenen Wassers zu bestimmen, um sie von dem Glühverluste abzuziehen; der Versuch erforderte aber zu zahlreiche Wägungen, als dass ein sehr scharfes Resultat hätte erwartet werden können. Die erhaltenen Verhältnisse zwischen Kalkerde und Kohlensäure zeigten sich schwankend zwischen 56,10—56,30 Kalkerde in 100 Theilen der wasserfrei berechneten Verbindung. Daraus, dass diese Versuche nicht mit den im Folgenden zu beschreibenden in Uebereinstimmung zu bringen sind und durchaus einen höhern Kalkgehalt lieferten als der natürliche kohlensaure Kalk, möchten wir nur schliessen, dass das in der Verbindung enthaltene Wasser keinesweges blos hygroskopisch, sondern z. Th. als Kalkhydrat derselben eingemengt gewesen sei.

Unter diesen Umständen entschlossen wir uns, die Versuche mit künstlich dargestelltem kohlensaurem Kalke gänzlich aufzugeben und zu dem natürlichen zurückzukehren, den wir in der ausgezeichnetsten Reinheit uns verschaffen konnten.

Da auch der reinste Doppelspath nicht absolut reiner kohlensaurer Kalk ist, so suchten wir zuvörderst die fremden Beimischungen unsers Kalkspaths mit möglichster Stärke zu bestimmen. Wir fanden dieselben in zwei Exemplaren der Menge nach ziemlich eben so gross als bei unsern frühern Versuchen. Uebrigens enthielt das eine Exemplar gar keine Kieselerde, das andere kaum Spuren davon. Ein Versuch gab 0,036, der zweite 0,049 p. c. Unreinigkeiten, also im Mittel 0,040 p. c. Da diese grösstentheils aus kohlens. Eisenoxydul u. Manganoxydul bestehen, so können sie keinen merklichen Fehler veranlassen. Man erhielt nun in 6 Versuchen aus dem bei 200° vollständig getrocknete Kalkspathe nach der frühern Methode 55,997; 56,022; 56,31; 56,032; 56,044; 56,042, im Mittel 56,028 p. c. Kalk, woraus, wenn Kohlensäure = 275 ist, für Calcium 250,39, oder fast genau 250 als Atomgewicht folgt. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXI. p.* 257—271.)

Digitized by

Kleinere Mittheilungen.

Untersuchung des Milchsafts der *Asclepias syriaca*, von Schultz. Dieser sauer reagirende Saft coagulirt beim Stehen an der Luft nur schwer, dagegen ziemlich schnell, wenn man ihn in einem geräumigen Glase schüttelt; verdünnt man ihn vorher mit Wasser, so scheidet er sich in ein festes weisses Coagulum und ein durchsichtiges Serum. Letzteres gerinnt beim Kochen nicht; dampft man ihn ab, so zieht Weingeist etwas braun gefärbten Zucker (Traubenzucker) mit Spuren von essigs. Salzen aus, und lässt Gummi (wovon auch die Trübung der Flüssigkeit durch Weingeist herrührt), weinsteinsauren Kalk und einige andere Salze zurück. Das Coagulum besteht aus mikroskopischen Saftkügelchen, eingehüllt von dem geronnenen Saftplasma, und es beträgt 15 Gran im feuchten, 8½ Gran im trocknen Zustande von 80 Gran Saft. Absoluter Alkohol und Aether ziehen daraus nur ein wachsartiges Fett aus und lassen einen caoutchoucähnlichen Rückstand, wie er auch aus dem Milchsaft der Feigenbäume erhalten wird. Im Ganzen enthielten 80 Gr. Saft: 69 Wasser, 3½ Wachsfett, 5 Elastin (Caoutchouc), ½ Gummi, 1 Zucker mit essigs. Salzen, 1 andere Salze. (Simon's *Beitr. zur phys. u. path. Chemie I. p.* 571—573.)

Aethogen (Borstickstoff). Balmain macht jetzt bekannt, dass alle die Verbindungen, welche er früher als Aethonide beschrieben hat, ein und dieselbe Substanz, nämlich eine neue Verbindung von Bor und Stickstoff sind, wahrscheinlich entstanden durch die Einwirkung der zuletzt angewendeten Salpetersalzsäure auf das Metalläthonid. Es giebt also zwei Verbindungen von Bor und Stickstoff; die eine wird gebildet durch Erhitzung von Mellon mit Borsäure; sie wird in Weissglühhitze nicht, wohl aber durch Wasser und Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, phosphorescirt nicht vor dem Löthrohre und verbindet sich mit Metallen; die zweite entsteht bei Zersetzung der Verbindungen der vorigen mit Metallen, wird blos durch Wasser und Sauerstoff bei sehr hoher Temperatur zersetzt und phosphorescirt vor dem Löthrohre. Ob beide isomerisch sind, ist noch zu ermitteln. Die letztere Form entsteht am besten unmittelbar, wenn man 12 Th. Quecksilbercyanid mit 1½ Th. Borsäure und 1 Th. Schwefel erhitzt. — Wahrscheinlich verhält es sich mit dem Phosphorstickstoff ebenso. (*Lond., Edinb. and Dubl. phil. May.* 1844. *March p.* 191.)

Phosphorstickstoff erhält man nach Balmain am besten, wenn man irgend eine Chlor- und Amid-Verbindung des Quecksilbers, z. . weissen Präcipitat, unter mässiger Erwärmung und stetem Umrühren in einer Flasche allmälig mit kleinen Mengen Phosphor versetzt, und zuletzt, wenn keine weitere Reaction eintritt, die Hitze zum Rothglühen steigert. (*Lond., Edinb. and Dubl. phil. May.* 1844. *March. p.* 192.)

Kartoffelasche enthält nach Vogel j. 17,5 p. c. unlösliche und 82,5 p. c. lösliche Salze; jene bestehen aus 9 p. c. phosphors. Kalk mit etwas phosphors. Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd, und aus 8,5 p. c. kohlens. Kalk mit etwas kohlens. Magnesia; Kieselerde ist nicht vorhanden: diese sind vorzüglich kohlensaure, dann schwefels. und phosphors. Alkalien (5,33 p. c.

Digitized by Google

Phosphors., 6,93 Schwefels.) und Spuren von Chlormetallen. Das Natron beträgt stets 1 p. c. mehr, als das Kali. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 245.)

Brenzgallussäure zum Haarfärben. Nach WIMMER ist die Brenzgallussäure ein vorzügliches Mittel, um graue Haare dauernd braun zu färben. Am besten wendet man die durch Sublimation aus Galläpfeln (im MOHR'schen Apparate) dargestellte, in Wasser gelöste, vom brenzlichen Oel getrennte, mit etwas Thierkohle behandelte, darauf etwas concentrirte und mit Weingeist versetzte Säure an. Der üble Geruch kann durch ein äther. Oel maskirt werden. Bei Anwendung der Tinctur muss man sich hüten, die Hände und andere Hautstellen zu beschmutzen, da die Farbe schwer wieder abgeht. (*B. Rep. XXXIII. S.* 83—85.)

Wässriges Galläpfelinfusum als Reagens wird nach PETTENKOFER am besten so dargestellt, dass man 1 Th. gestossne Galläpfel mit 3 bis 4 Th. Wasser infundirt, nach mehrstündigem Stehen colirt, den Rückstand auspresst, die trübe Flüssigkeit mit 2 Theilen Kochsalz versetzt und von dem dadurch gebildeten kleberartigen Niederschlage abfiltrirt. Diese Flüssigkeit behält ihre Klarheit und leimfällende Kraft jahrelang. (*Buchn. Rep. XXXIII. S.* 88.)

Darstellung der grauen Quecksilbersalbe. HEUSLER empfiehlt folgende Methode: 6 Unzen Quecksilber, 2 Unzen Hammeltalg und 5 Unzen Schweinefett werden unter Zusatz von etwas Schwefeläther (drachmenweise von Zeit zu Zeit) in einer flachen eisernen Reibschale bis zur Extinction verrieben. Die ganze Arbeit dauert nur ¾ Stunden. Der Aetherverbrauch betrug 7 Drachmen. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 370.)

Aqua Sinapeos. Durch Destillation von 18 Unzen gröblich gepulverten schwarzen Senf mit 8 Unzen *Spir. Vini rectificatiss.* und hinreichendem Wasser, bis 36 Unzen übergegangen sind, erhält man nach HEUSLER eine Flüssigkeit, welche mittels Leinwand auf die Haut applicirt, schneller und stärker als gewöhnliche Sinapismen wirkt. (*Jahr. f. prakt. Pharm. VII. p.* 368.)

Charta vesicatoria nach HEUSLER. *Cer. citr. Unc.* 1½, *Ol. Canthar. Unc.* 1, *Sperm. Ceti Drachm.* Vj und *Tereb. laric. Drachm.* jj werden zusammengeschmolzen und die halb erkaltete Masse mittels eines Spatradrapiers dünn auf Papier gebracht. Zum Aufhalten der Zugstellen dient folgendes, in gleicher Weise auf Papier gestrichnes Pflaster: *Empl. litharg. simpl. Unc.* Vj, *Resin. deper., Cer. citrin., Ol. oliv. a. a. Drachm.* jj, *Terebinth. Drachm.* V. *M. l. a.* (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 369.)

Syrupus gummosus nach HEUSLER. *G. arab. albiss. contus. Unc.* XII, *solve in Aq. fervid Unc.* XII, *Colat. admisc. Syr. Sacch. libr.* Vj. *Ebullitione mixta fiat Syrupus.* (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 369.)

Doppeltkohlens. Kali. HEUSLER macht ebenfalls den schon von andern Seiten gethanen Vorschlag, das doppeltkohlensaure Kali bei Darstellung von essigs. Kali und weins. Kali unter Benutzung des Umstandes zu bereiten, dass im Anfange der Sättigung des kohlensauren Kalis durch Essigsäure oder durch Weinstein noch keine Kohlensäure entweicht, sondern doppeltkohlens. Kali entsteht, das man leicht auskrystallisiren lassen kann, wenn man zur gehörigen Zeit mit der Sättigung einhält und die Flüssigkeit an einen kühlen Ort stellt. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 368.)

Digitized by Google

Rothe Tinte nach Heusler. 2 Unzen besten Fernambuks, ½ Unze gestossner Alaun, und ½ Unze *Crystalli tartari* werden mit 16 Unzen Regenwasser oder destill. Wasser zur Hälfte eingekocht, in der Colatur ½ Unze arab. Gummi gelöst und zuletzt eine Tinctur aus 1½ Drachme Cochenille und 1½ Unze Weingeist von 35° *Cart.* zugemischt. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 368.)

Krystallisirtes essigs. Kali. Unter diesem Namen findet man zuweilen bei Apothekenvisitationen ein Präparat, welches nur doppeltkohlens. Kali ist, dem etwas essigs. Kali anhängt. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. p.* 368.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Drittheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Durch jede Buchhandlung zu beziehen:

Flora von Deutschland,

herausgegeben von Prof. Dr. **v. Schlechtendal** und Dr. **E. Schenk.** 3te Auflage, in Lieferungen, jede mit 8 fein colorirten Abbildungen u. dem dazu gehörigen Text. Preis für die Lief. 10 Ngr. oder 36 Kr. rhein. 16 Lieferungen sind bereits erschienen.

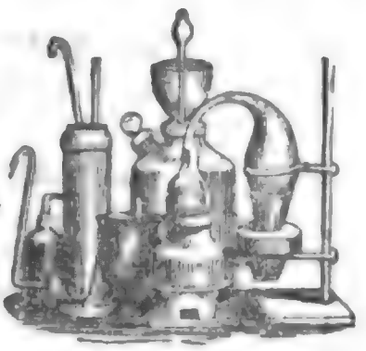
Die Apparate

zur Prüfung der Pottasche, des Braunsteins und Essigs
nach Fresenius und Will
sind vollständig zu haben bei
Wenzel Batka in Prag.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



15. Mai 1844. № 20.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. FEHLING über die Bernsteinsäure und ihre Verbindungen. — Ueber die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums in der Hitze, von VÖLCKEL.

KL. MITTH. Ueber Eisen im Urin von ALDRIDGE. — *Folia Matico* als Arzneimittel. — *Extractum Cinchonae flavae.* — *Cortex Matias.* — Brasilianische Sarsaparille, oder S. von Portugal. — *Tallicoonah-* oder *Kundah-*Oel.

FEHLING über die Bernsteinsäure und ihre Verbindungen.

Die folgende Arbeit war zum grössten Theil vollendet, als dem Verf. die Untersuchungen von DOEPPING (Centralbl. 1843. S. 881.) bekannt wurden. In vielen Fällen weichen die analytischen Resultate beider von einander ab, und der Verf. hat überhaupt gefunden, dass die bernsteinsauren Salze unter Umständen, deren Reproduction nicht willkürlich ist, sehr verschiedenen Wassergehalt haben können, so dass möglicherweise ein Dritter Resultate erlangen kann, die wieder anders sind. — Der Verf. bediente sich stets der durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten käuflichen Bernsteinsäure. Die Basen bestimmte er in der Regel als schwefelsaure Salze durch Glühen des bernsteinsauren Salzes mit Schwefelüberschuss in einem Platintiegel, der mit dem Löthrohre und der Spirituslampe von oben erhitzt wurde.

Bernsteinsaures Kali: neutrales, durch Sättigung von Bernsteins. mit kohlens. Kali in leichtlöslichen, luftbeständigen rhombischen Tafeln erhalten; verliert bei 100° 4,2—4,8 p. c. Wasser, und das trockne Salz enthielt 47,91—48,1 Kali ($C_4 H_2 O_3$, KO fordert 48,32). Das Wasser beträgt hiernach ½ Aeq. (4,4 p. c.) und das krystall. Salz ist = 2 ($C_4 H_2 O_3$ KO) + aq. Saures: verliert bei 100° kein Wasser; enthält 29,93—30,3 p. c. Kali ($2C_4 H_2 O_3$ KO + HO — 30,04). Uebersaures, durch Auflösung des vorigen in eben so viel Säure, als es schon enthält; das krystall. Salz verliert bei 100° 9,65 Wasser und enthält 16,24 Kali ($4 C_4 H_2 O_3$, KO

Digitized by Google

+ 2 HO + 3 aq. fordert 9,20 Aq. und 16,05 KO). Das bei 100° getrocknete (zuweilen auch das unmittelbar krystallisirte und lufttrockne) Salz bestand aus:

C	36,35	36,25	16	= 1222,96	36,63
H	3,97	3,99	10	= 124,80	3,73
O	42,24	42,28	14	= 1400,00	41,97
KO	17,44	17,48	1	= 589,91	17,67
	100,00	100,00		3337,67	100,00

Bernsteinsaures Natron: neutrales, in schiefen rhombischen, häufig tafelartig verkürzten, selten spiessigen, langsam verwitternden Säulen; giebt bei 100° 40,0—40,9 Wasser und enthält 21,73 Natron ($C_4 H_2 O_3$, NaO + 6 aq. verlangt 39,7 aq. u. 23,0 NaO). Das bei 100° getrocknete Salz enthält 37,85 NaO, 29,89 C, 2,68 H; die Formel $C_4 H_2 O_3$ NaO fordert 38,26 NaO, 29,92 C, 2,44 H. Saures: krystall., ebenfalls in grossen, langsam verwitternden, tafelartig verkürzten rhombischen Krystallen. Beim Verwittern verliert es 4,5 p. c. Wasser = 1 Aeq. Bei 100° giebt das krystall. Salz 27,1--28,1 Wasser, es enthält 16,4 p. c. Natron ($C_8 H_5 O_7$, NaO + 6 aq giebt 27,6 Wasser und 16,7 Natron). Das bei 100° getrocknete Salz enthält 21,83 NaO, 34,21 C, 3,71 H, die Formel $O_8 H_5 O_7$, NaO fordert 22,09 NaO, 34,64 C, 3,53 H. Zuweilen erhält man ein undeutlich krystallisirtes saures Salz, welches 21,21 Krystallwasser und 17,76 Natron enthält, also = $C_8 H_5 O_7$, NaO + 4 aq ist, aber beim Umkrystallisiren in das vorige Salz übergeht.

Bernsteinsaurer Ammoniak. Dampft man eine neutrale Lösung von bernsteins. Ammoniak ab, so entsteht saures Salz, und selbst beim Concentriren unter einer mit Ammoniakgas gefüllten Glocke ist die Beimischung sauren Salzes nicht ganz zu vermeiden. Wenn man aber bas. essigs. Blei durch eine neutrale Lösung von bernsteins. Ammoniak fällt und den Niederschlag abfiltrirt, so kann man aus der Mutterlauge durch Abdampfen im Vacuo ein neutrales Salz erhalten; die Analyse gab wenigstens 31,94 C und 7,92 H. Die Formel $C_4 H_2 O_3$ + $NH_4 O$ fordert 31,92 C und 7,81 H. — Doppelsalze von Kali u. Natron, oder von Ammoniak und Natron, scheint die Bernsteinsäure nicht bilden zu können.

Bernsteinsaurer Baryt. Bernsteins. Natron fällt aus einer verdünnten Chlorbaryumlösung erst nach einiger Zeit ein körnig-krystallinisches, schwerlösliches, bis 200° kein Wasser abgebendes Salz. Es enthält 59,61 — 59,71 Baryt; die Formel $C_4 H_2 O_3$, BaO fordert 60,27.

Bernsteinsaurer Kalk: neutraler: Neutrales bernsteins. Natron fällt Chlorcalciumlösung erst nach einiger Zeit; in der Wärme deutlich krystallinisch, in der Kälte mehr pulverförmig. Der Wassergehalt ist von der Temperatur bei der Bildung abhängig. Bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur erhält man Nadeln, wel-

Digitized by Google

che bei 100° 22,1—22,6 p. c. Wasser verlieren und darauf bei 200° noch 5,0—5,1 p. c. Das krystall. Salz enthält 26,3—26,78 Kalk, das bei 100° getrocknete 33,8, das bei 200° getrocknete 36,26 p. c. Das krystall. Salz ist also = $C_4 H_2 O_3$, Ca O + 3 aq (26,91 Kalk und 25,5 Wasser). Das bei 100° getrocknete Salz ist = $C_4 H_2 O_3$, Ca O + ½ aq oder $C_8 H_5 O_7$, 2 Ca O (34,13 Kalk; berechneter Wasserverlust 21,3). Das Salz bei 200° endlich ist = $C_4 H_2 O_3$, Ca O (36,09 Kalk). — Vermischt man die Lösungen kochend, so erhält man fast augenblicklich sehr feine Nadeln, welche bei 100° nur anhängendes Wasser verlieren, bei 200° aber 11,2 p. c.; das krystall. Salz enthält 32,32 Kalk, das bei 200° getrocknete 35,98. Die Formel $C_4 H_2 O_3$, Ca O + aq fordert 10,2 aq und 32,44 Kalk; die Formel $C_4 H_2 O_3$, Ca O 36,09 Kalk. Aus der Mutterlauge dieses Salzes erhält man anfangs beim Abdampfen dasselbe Salz; lässt man dasselbe aber einige Zeit feucht auf dem Filter liegen, so geht es in das vorige Salz mit 3 Aeq. Krystallwasser über. — Werden die Lösungen kalt gemischt und dann gekocht, so bildet sich das zweite Salz. Saurer: Wird durch Auflösung des neutralen Salzes in sehr verdünnter Salpetersäure, am schönsten aber durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf feingepulverten Marmor bei 50—60° erhalten (neben unlöslichem neutralem Salze). Er bildet lange Nadeln, welche bei 100° 11,1—11,9 Wasser geben, lufttrocken 18,07, bei 100° 20,88 p. c. Kalk enthalten. Die Formel 2 $C_4 H_2 O_3$, Ca O, H O + 2 aq fordert 18,2 Kalk und 11,5 Wasser; die Formel $C_8 H_5 O_7$, Ca O dagegen 20,58 Kalk.

Bernsteinsaure Magnesia. Durch Auflösen von kohlens. Magnesia in Bernsteinsäure erhält man ein leicht lösliches, krystallisirbares neutrales Salz, aber unter verschiedenen Umständen mit verschiedenem Wassergehalte. *a*) Eine beim Stehen einer ziemlich concentrirten Lösung gebildete dünne Krystallkruste enthielt 38,2 p. c. Wasser, wovon 31,0 bei 100°, 7,2 bei 200° fortgingen, und 17,88 Magnesia (bei 100° 25,1, bei 200° 28,99). Das krystall. Salz ist demnach = $C_4 H_2 O_3$, Mg O, H O + 4 aq (17,79 Mg O, 38,71 aq); bei 100° $C_4 H_2 O_3$, Mg O, H O (25,7 Mg O); bei 200° $C_4 H_2 O_3$, Mg O (29,05 Mg O). Diese Analysen wurden neuerdings mit ganz gleichen Resultaten wiederholt. Das krystall. Salz verwittert nicht. *b*) Aus einer syrupsdicken Lösung wurden warzenförmige, harte, krystallinische Massen erhalten, welche bei 100° 40,25 aq und dann nichts weiter abgaben, und 16,76 Magnesia (bei 100—200° 28,52—29,1) enthielten. Es ist dieses Salz also = 2 ($C_4 H_2 O_3$, Mg O) + 11 aq (17,11 Mg O, 41,0 Aq.); bei 100° wasserfrei. Dieses Salz verwittert langsam an der Luft, verliert dabei 1 Aeq. Krystallwasser und geht in das Salz *a* über, mit dem es nun auch darin übereinstimmt, dass es bis 100° nur 30,6 p. c. und dann bei 200° noch 7,5 p. c. Wasser verliert. *c*) Aus einer ziemlich concentrirten Lösung wurden einmal grosse, verwachsene, rhomboedrische Krystalle erhalten, welche an der Luft sich trübten, ohne Wasser zu verlieren, bei 400° 40,1, bei 150° 41,8, bei 200° 43,0 p. c. Wasser abgaben, lufttrocken 16,14 p. c., bei 200°

Digitized by Google

28,8 p. c. Magnesia enthielten. Das krystallinische Salz war also = 2 ($C_4 H_2 O_3$, MgO) + HO + 11 aq (16,51 MgO, 43,27 aq); das Salz bei 100° muss 2 ($C_4 H_2 O_3$, MgO) + HO sein, und bei 200° ist es, wie die vorhergehenden, wasserfrei. — Ein bestimmtes Doppelsalz von Bernsteinsäure, Ammoniak und Magnesia darzustellen gelang nicht.

Bernsteinsaures Eisenoxyd. Der bekannte Niederschlag aus neutraler Eisenchloridlösung mit neutr. bernsteins. Ammoniak oder Natron ist von wechselnder Zusammensetzung; er enthielt 40—80 p. c. Eisenoxyd.

Bernsteinsaures Chromoxyd. Aus grünem Chromchlorid erhielt der Verf. kein bernsteinsaures Salz; das blaue Chromchlorid, aus welchem nach Berlin durch bernsteins. Natron bernsteins. Chromoxyd gefällt werden soll, gelang ihm nicht darzustellen.

Bernsteinsaures Antimonoxyd. Bernsteins. Natron und Kali lösen beim Kochen nur Spuren von frisch gefälltem Antimonoxyd.

Bernsteinsaures Bleioxyd: Neutrales: der durch bernsteinsaure Alkalien in Bleisalzen entstehende Niederschlag ist wasserfrei. Er enthält 68,42—68,81 p. c. PbO; die Formel $C_4 H_2 O_3$, PbO fordert 68,85.

Basisches: Bernsteinsäure und Bleioxyd bilden leicht basische Verbindungen mit einander, bei gewissen Vorsichtsmaassregeln erhält man meist Verbindungen von constanter Zusammensetzung, doch treten bei diesen Verbindungen auch öfters Fälle ein, wo der Wassergehalt sich der Quantität und dem Verhalten nach verschieden zeigt.

Bringt man die Auflösung eines neutralen bernsteinsauren Alkalis mit Bleiessig in der Kälte zusammen, so entsteht ein weisser Niederschlag, der aber in seiner Zusammensetzung sich nicht immer gleichartig zeigt. Erhitzt man die Lösungen, nachdem sie gemischt sind, so verändert sich der Niederschlag, er wird weich und pflasterartig, und scheint sich zum Theil wenigstens beim Kochen aufzulösen; lässt man ihn in der Flüssigkeit unter Umrühren erkalten, und wäscht ihn dann aus, so entspricht seine Quantität nicht der angewandten Menge Bernsteinsäure, in der Mutterlauge sind Bernsteinsäure und Bleioxyd noch neben einander vorhanden.

In dieser Lösung fand F. nach einem Zeitraume von 5—6 Wochen einige wenige, aber grosse und deutliche Krystalle von bernsteinsaurem Bleioxyd. (A)

Erhitzt man eine nicht zu verdünnte Lösung von basisch-essigsaurem Blei bis zum Sieden, und giesst sie dann allmälig in eine bis zum Siedpunkte erhitzte vollkommen neutrale Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak, so entsteht bei jedem Zusatz des Bleiessigs eine weisse Trübung, welche aber stets gleich nach der Bildung wieder verschwindet; zuletzt findet dies Verschwinden des Niederschlags nicht mehr Statt, es bildet sich ein starker, weisser Niederschlag. Wird

Digitized by Google

aber mit dem Zusatz des Bleisalzes aufgehört, bevor dieser bleibende Niederschlag entsteht, und die klare Flüssigkeit bei Seite gesetzt, so erkaltet sie vollkommen, ohne sich zu trüben (bei Luftausschluss); war die Flüssigkeit concentrirt, so setzten sich zuweilen während des Erkaltens einige wenige Kryställchen an die Wände des Glases an; war die Flüssigkeit aber verdünnter, so blieb die Flüssigkeit oft 2—3 Tage klar, ohne Krystalle abzuscheiden. Bringt man nun in die klare Flüssigkeit einen Glasstab, und rührt mit diesem an den Wänden des Glases, so fängt fast augenblicklich die Bildung eines weissen Niederschlags an, und in wenigen Minuten scheidet sich eine reichliche Menge dieses Salzes aus; ist nicht zu viel Bleiessig zugesetzt, so wird fast alles vorhandene Blei auf diese Weise aus der Lösung gefällt. Kocht man den Niederschlag mit der Flüssigkeit, aus welcher er sich abgeschieden hat, so verändert er sich nicht, löst sich auch nicht auf, auch nicht bei Zusatz von viel Wasser.

Lässt man die klare Flüssigkeit, vor Zutritt der Luft wohl geschützt, statt sie zu rühren, ruhig stehen, so scheiden sich oft in einigen Stunden, oft erst in mehreren Tagen, deutliche Kryställchen in rosettenförmigen Gruppen aus, die Concentration der Flüssigkeit, ob sie vollkommen ruhig steht, hat auf die Bildung der Krystalle einen wesentlichen Einfluss. Haben die Krystalle sich in gewisser Menge abgesetzt, so wird die Flüssigkeit abgegossen *, was leicht zu bewerkstelligen ist, da die Krystalle fest an den Wänden des Glases sitzen; man giesst jetzt wiederholt Wasser auf die Krystalle, um sie abzuwaschen, ohne sie aber mit einem Glasstabe zu berühren, weil sonst das weniger krystallinische durch Rühren entstehende Salz sich mit dem krystallinischen mengen würde; sie werden zuletzt losgestossen, und dann vollends ausgewaschen, wobei es gleichgültig zu sein scheint, ob man heisses oder kaltes Wasser anwendet. Auf beide Arten dargestellt hat dieses krystallisirte basische Salz eine sehr constante Zusammensetzung. Wir bezeichnen es mit B.

Endlich wurde zuweilen, aber unter eben so wenig, wie bei A, willkürlich zu reproducirenden Umständen, ein basisches Salz C in kleinen Krystallen erhalten.

Das Salz A ist $= C_8 H_5 O_7, 3\,PbO$; es gab 75,6 PbO, 9,71 C, 1,21 H; die Rechnung fordert 75,27 PbO, 11,0 C, 1,12 H. Bei 150° verliert das Salz 2 Aeq. Wasser (3,82 p. c.), es würde dann also $= C_8 H_3 O_5, 3\,PbO$.

Das Salz B gab in 8 Analysen:

C	10,60	10,58	11,18	10,32	11,04	10,64	10,99	10,30	4	11,20	8	11,46
H	0,86	0,80	0,85	0,81	0,90	0,80	0,78	0,88	2	0,92	3	0,70
O									3		5	
PbO	77,96	78,32	78,18	78,55	78,90	78,69	78,06	78,80	1½	76,83	3	78,45

* Aus dieser Mutterlauge wird durch Umrühren mit einem Glasstabe das letzte Bleisalz gefällt, wenn sich noch nicht alles abgeschieden hatte; unter der Luftpumpe verdampft, gab sie dann neutrales bernsteinsaures Ammoniak.

Digitized by Google

Der Bleigehalt stimmt mit der letzten Formel, C u. H mit keiner von beiden; woher dieser Mangel an Uebereinstimmung rührt, ist vom Verf. nicht ermittelt.

Das Salz C ist $= 2 (C_4 H_2 O_3), 3 PbO$. Es enthält 10,79 C, 1,19 H und 76,8; 76,9; 76,5 p. c. PbO. Die Rech. fordert 11,2 C, 0,92 H, 76,83 PbO. Bei 100° verliert es 1 Aeq. Wasser, enthält dann noch 10,31 C und 0,78 H; es ist also wohl auch zu $C_8 H_3 O_3$, 3 PbO geworden, wie die andern. Aus diesem letzten Salze lässt sich durch Schwefelwasserstoff die ganz unveränderte Bernsteinsäure abscheiden. Die Analyse derselben gab wenigstens 41,007 C, 5,127 H.

Ueberbasisches bernsteinsaures Bleioxyd. Wenn bernsteinsaures Ammoniak mit Bleiessig und zugleich mit etwas Ammoniak versetzt wird, so erhält man ein weisses, unlösliches Salz, welches bei 200° $= C_8 H_3 O_5$, 5 PbO ist; denn es enthielt 6,99 C, 0,52 H, 85,37 PbO; die Formel verlangt 7,52 C, 0,46 H, 85,83 PbO.

Bernsteinsaures Silberoxyd. Dieser weisse, bei 200° kein Wasser verlierende, aber sich färbende Niederschlag ist $= C_4 H_2 O_3$, AgO; denn er enthält 64,42; 64,84; 64,95 Silber. Die Formel verlangt 64,90.

(Der Schluss folgt.)

Ueber die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums in der Hitze, von Völckel.

Liebig (Centralbl. 1834. p. 675) fand, dass ein Gemenge von 1 Th. Schwefelcyankalium und 2 Th. Salmiak bei etwas über 100° sehr viel Ammoniak entwickle, dann Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium, während als Rückstand ein Gemenge von Chlorkalium, Salmiak und Melam bleibt. Das Schema, nach welchem Liebig diese Zersetzung erklärt, ist a. a. O. S. 676 mitgetheilt. Völckel meint nun, dass, da nach dem Schema 4 HS und 5 NH_3 entwickelt werde, sonach nur 1 At. Ammoniak frei bleibt, diess mit der Angabe Liebig's, dass sich viel Ammoniak entwickle, in Widerspruch stehe, und dass also der Vorgang wahrscheinlich ein Andrer sei. Zu Wiederholung der Versuche hat er sich, um einfachere und bestimmtere Resultate zu erhalten, nicht eines Gemenges von Schwefelcyankalium und Salmiak, sondern des Schwefelcyanammoniums bedient, welches man erhält, wenn man die durch Auskochen der geschmolzenen Masse von Blutlaugensalz und Schwefel gewonnene Lauge nach Abscheidung des Eisens durch kohlens. Kali, mit Salmiak vermischt, zur Trockne abraucht und den Rückstand mit Weingeist auszieht. Liebig sagt, die Zersetzung sei um so vollständiger, je weniger man sich beeile, die Temperatur zu steigern; diess fand der Verf. unbegründet. Wenn man Schwefelcyanammonium in einem Oelbade erhitzt, so fängt es erst bei einer Temperatur von 170° C. an zu schmelzen, ohne im Geringsten bei dieser Temperatur eine Verände-

Digitized by Google

rung zu erleiden. Wenn man die Temperatur noch steigert, so bemerkt man den Anfang der Zersetzung bei 205° C. Es geräth bei dieser Temperatur in ein schwaches Kochen; es entweicht zuerst Ammoniak, dann Schwefelkohlenstoff, so wie einige andere Körper. Die Zersetzung ist aber bei dieser Temperatur nur gering, nach einiger Zeit hört sie beinahe ganz auf. Erhöht man die Temperatur um einige Grade, so beginnt die Zersetzung wieder von Neuem, nimmt aber auch nach einiger Zeit wieder ab. Wenn man nun die Temperatur nach und nach bis auf 250° steigert, so ist die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums doch nur unvollständig. Das Schwefelcyanammonium bleibt beständig flüssig, nimmt aber nach und nach eine dunkle Farbe an. Um die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums einigermassen vollständig zu machen, muss man dasselbe längere Zeit einer Temperatur von 260° bis 270° C. aussetzen. Wenn die Gasentwicklung, welche längere Zeit sehr heftig und stürmisch von Statten ging, nach und nach abnimmt, unterbricht man die Operation. Es treten nun hierbei folgende flüchtige Zersetzungsproducte auf: Zuerst beim Beginn der Operation Ammoniak, dann Schwefelkohlenstoff, Schwefel, mehrfach Schwefelammonium, Schwefelcyanammonium und Cyanammonium; zugleich entsteht eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelammonium, die sich im Halse der Retorte als gelbe federartige Krystalle ansetzen; ein Theil derselben wird bis in das Wasser, worin die Gasleitungsröhre mündet, fortgerissen. Die anfangs gelbe Farbe des Wassers geht nun, in Berührung mit der Luft, nach und nach in eine schöne rothe über. Nach den Beobachtungen von Zeise ist diess der Fall mit dem Ammoniumsulfocarbonat, wenn es mit Luft und Wasser in Berührung kommt; auch verhalten sich die Krystalle ganz wie es Zeise angiebt.

Die in der Retorte zurückgebliebene, in der Wärme flüssige, beim Erkalten feste Masse besteht zum grossen Theil aus unzersetztem Schwefelcyanammonium, so wie aus einigen neuen, in Wasser mehr oder weniger leicht auflöslichen Körpern. Um diese zu erhalten, übergiesst man die Masse mit dem 4- bis 5fachen Volumen Wasser. Das unzersetzte Schwefelcyanammonium löst sich darin nebst einem andern Körper mit gelblicher Farbe unter Zurücklassung einer schmutziggrauen Substanz auf. Man wäscht die letztere auf einem Filter einigemal mit kaltem Wasser aus, und fügt das Auswaschwasser zur ersten Lösung. Man behandelt darauf die schmutziggraue Substanz mit einem grösseren Volumen kochenden Wassers, sie löst sich darin auf, mit Zurücklassung einer geringen Menge eines braunen unlöslichen Körpers und etwas Schwefels. Die wässrige Lösung ist gelblich gefärbt, reagirt schwach sauer und setzt beim Erkalten einen gelben Körper (*a*) ab. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, sie reagirt noch sauer, und wurde nun bis zur Hälfte abgedampft; beim Erkalten schied sich ein weisser pulverförmiger Körper (*b*) ab, welcher abfiltrirt, etwas ausgewaschen, und, um die Mutterlauge so viel wie möglich zu entfernen, stark zwischen Filtrirpapier gepresst wurde. Beim weiteren Abdampfen, bis auf den vierten Theil der ur-

Digitized by Google

sprünglichen Flüssigkeit, scheidet sich zuerst noch eine geringe Menge von dem Körper *b* ab, darauf ein anderer pulverförmiger Körper (*c*). In der Mutterlauge bleibt eine geringe Menge Schwefelcyanammonium, eine kleine Menge des Körpers *c*, so wie eines krystallinischen Körpers *d*, der aber in grösserer Menge in der ersten Flüssigkeit, welche die grösste Menge des unzersetzten Schwefelcyanammoniums enthält, sich findet. Man erhält ihn daraus, wenn man dieselbe auf ein kleines Volumen abdampft; beim Erkalten scheidet er sich als ein weisses krystallinisches Pulver ab; dasselbe wurde abfiltrirt, etwas abgewaschen und stark gepresst.

Was den Körper *a* betrifft, so ist dieser ein Gemenge eines gelben und weissen Körpers, die beide in Wasser schwerlöslich sind; der gelbe Körper ist aber etwas leichter löslich als der weisse. Behandelt man daher den Köper *a* mit kleinen Mengen kochenden Wassers, so löst sich zuerst der gelbe Körper mit Zurücklassung des weissen auf. Es lässt sich jedoch auf diese Art der gelbe Körper nicht in reinem Zustande erhalten. Er enthielt 28,77 C, 3,81 H, 4,68 S, 62,74 N.

Aus der Vergleichung des Gehaltes an Kohlenstoff mit dem des Stickstoffs und Schwefels ergiebt sich, dass der Körper ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure ist; ferner geht aus der Vergleichung des Gehaltes an Stickstoff mit dem des Wasserstoffs hervor, dass bei seiner Bildung ein Theil des Schwefels mit einem Theil Wasserstoff als Schwefelwasserstoff entwich.

Der weisse Körper *a* ist wie der gelbe vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen liefert er wie jener die allgemeinen Zersetzungsproducte, Schwefelkohlenstoff etc. Er enthält 27,93 C, 63,80 N, 4,49 H, 3,78 S, was der Formel $C_{41} N_{40} H_{40} S_2$ entspricht.

Aus dieser Formel folgt, dass der Körper ein Zersetzungsproduct der Schwefelblausäure ist, daraus entstanden, dass der grösste Theil des Schwefels mit einem Theil Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte. Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, dass dieser Körper seines hohen Atomgewichts wegen ein einfacher sei.

Der Körper *b* wurde nach dem Auswaschen und wiederholtem Pressen in einer kleinen Menge kochenden Alkohols aufgelöst, um ihn von geringen Mengen der Körper *a* zu trennen; beim Erkalten und weiteren Verdampfen der Lösung erhält man ihn als ein weisses nicht krystallinisches Pulver; derselbe ist eine neue Schwefelverbindung; der Verf. hat ihm wegen seiner weissen Farbe den Namen Alphēnsulfid gegeben.

Das Alphēnsulfid ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich dagegen in kochendem Wasser und Alkohol; beim Erhitzen schmilzt es, zersetzt sich aber unmittelbar darauf unter Entwicklung von Schwefel, Schwefelammonium, Ammoniak in einen graugelben Körper, der in der Glühhitze verschwindet. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer, sie giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen grünlichweissen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit schwefel-

Digitized by Google

saurem Zinkoxyd nach einiger Zeit einen weissen flockigen Niederschlag, der sich aber wieder in verdünnten Säuren auflöst; Bleisalze dagegen werden nicht gefällt.

C	24,94	24,86	10	=	751,20	24,86
N			10	=	1750,00	57,79
H	[4,41	4,35	10	=	125,00	4,13
S		13,39	2	=	402,31	13,28
					3028,51	100,00

Das Atomgewicht des Alphēnsulfids konnte bis jetzt nicht bestimmt werden, indem man mit Bleisalzen keinen Niederschlag erhält, und der Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd eine Doppelverbindung eines Silbersalzes dieses Körpers mit salpetersaurem Silberoxyd ist, welche sich nicht gut zur Bestimmung des Atomgewichts eignet. Die Formel ist $C_{10} N_{10} H_9 S, HS$.

Der Körper *c* wurde durch mehrmaliges Auflösen und Abscheiden, indem man das zuerst Abgeschiedene nicht benutzte, so viel als möglich von dem Alphēnsulfid getrennt; er zeigt in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Alphēnsulfid; der Verf. nennt ihn Phalēnsulfid.

C	25,40	25,37	12	=	901,44	25,36
N			12	=	2100,00	59,11
H	4,40	4,33	12	=	150,00	4,21
S		11,47	2	=	402,31	11,32
					3553,75	100,00

Das Atomgewicht des Phalēnsulfids konnte bis jetzt auch nicht bestimmt werden; doch ist die rationelle Formel $C_{12} N_{12} H_{11} S, HS$.

Der Körper *d* wurde nach dem Abwaschen mit Wasser und starkem Pressen in Alkohol aufgelöst; diese alkoholische Lösung ist etwas gefärbt; beim Erkalten derselben scheidet sich zuerst eine kleine Menge gelblicher kleiner Krystalle aus. Bei fernerem freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man den Körper *d* als ein krystallinisches Pulver; man nimmt nur die ersten Portionen, indem die letzteren unrein sind, wäscht dieselben mit Alkohol ab, und presst sie nochmals stark, um alle fremdartige Mutterlauge zu entfernen.

Dieser Körper ist ebenfalls eine Sulfosäure, er steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung in einem einfachen Verhältniss zu den vorigen; der Verf. nennt ihn deshalb Phēlensulfid; er liefert beim Erhitzen die nämlichen Producte, wie die beiden früheren, mit denen er die gröste Aehnlichkeit zeigt; die wässrige Lösung reagirt ebenfalls sauer, verhält sich gegen Metallsalze wie die der früheren, nur fällt sie die Zinksalze nicht.

Digitized by Google

C	25,85	25,75	14	=	1051,68	25,78
N			14	=	2450,00	60,09
H	4,45	4,58	14	=	175,00	4,29
S		10,15	2	=	402,21	9,84
					4078,99	100,00

Die rationelle Formel dieses Körpers ist ähnlich der der früheren: $C_{16} N_{16} H_{13} S$, HS.

Die Gruppe, welche die 3 zuletzt erwähnten Körper bilden, und deren viertes Glied das bei 300° entstehende Argēnsulfid $C_{16} N_{16} H_{16} S_2$ ist, lässt sich nur aus der Ueberschwefelblausäure ableiten. Sie sind daraus entstanden, indem ein Theil des Schwefels mit der Hälfte des Kohlenstoffs der Ueberschwefelblausäure zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte, ein anderer Theil des Schwefels mit dem neuen Körper in Verbindung blieb, während ein dritter Theil frei wurde.

Bei verschiedenen Darstellungen erhält man die einzelnen Körper in dieser Gruppe in ungleicher Menge, manchmal fehlt sogar das erste Glied (Alphēnsulfid). Die Körper geben nämlich nach und nach in einander über, blos unter Abscheidung von Schwefel.

Nach der Kenntniss der Zusammensetzung dieser Körper ist es nun leicht, eine Erklärung über die Entstehung aller Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von 260° bis 270° C. zu geben: Das Schwefelcyanammonium zerlegt sich nämlich, wie beinahe alle Ammoniaksalze, in höherer Temperatur zuerst in seine beiden Bestandtheile, Schwefelblausäure und Ammoniak, welches letztere entweicht. Die Schwefelblausäure setzt sich nun, sobald sie frei wird, zum Theil wieder um in Ueberschwefelblausäure und Blausäure, letztere verbindet sich mit einem Theil Ammoniak zu Cyanammonium. Die Ueberschwefelblausäure erleidet nun zwei verschiedene Zersetzungen; sie zerlegt sich 1) unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Schwefelwasserstoff in den gelben Körper *a*; der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit einem Theil Ammoniak zu Schwefelammonium, dieses letztere wieder zum Theil mit Schwefel zu mehrfach Schwefelammonium, zum Theil mit Schwefelkohlenstoff zu Ammoniumsulfocarbonat; der überschüssige Schwefelkohlenstoff und Schwefel entweichen, nur letzterer bleibt zum Theil in Rückstand. 2) Unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Schwefel in die Körpergruppe des Alphēnsulfids. Ein anderer Theil der Schwefelblausäure setzt sich unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff in den weissen Körper *a* um.

Ein Theil Schwefelcyanammonium verflüchtigt sich unzersetzt; ein grösserer Theil bleibt unzersetzt im Rückstande.

Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei 300° C. Steigert man die Temperatur, der man das Schwefelcyanammonium aussetzt, nach und nach bis auf 300° C., so wird die Zersetzung, wenn die Temperatur anhaltend war, viel vollständiger; die anfangs flüssige Masse wird nach und nach immer consistenter,

Digitized by Google

doch wird selbst bei dieser Temperatur nicht alles Schwefelcyanammonium zersetzt. Es entstehen wieder dieselben flüchtigen Producte ganz auf dieselbe Weise, wie bei 260° bis 270° C. Die Masse wird beim Erkalten fest; übergiesst man dieselbe mit Wasser, so löst sich das noch unzersetzte Schwefelcyanammonium auf, mit Zurücklassung einer grösseren Menge eines in Wasser beinahe unlöslichen Körpers. Dieser Körper besitzt eine gelblich-graulichweisse Farbe und ist ein Gemenge. Man behandelt denselben zuerst mit einer kleinen Menge kochenden Wassers, wäscht denselben etwas aus und dampft sämmtliche Flüssigkeiten auf ein kleines Volumen ab. Beim Erkalten scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper ab; dieser ist ein Gemenge von dem Phalēnsulfid mit einer neuen Schwefelverbindung, dem Argēnsulfid. Man filtrirt diesen Körper ab, presst ihn stark zwischen Filtrirpapier und behandelt ihn mit kochendem Alkohol; das Phalēnsulfid, so wie die geringen Mengen von anhängendem Schwefelcyanammonium lösen sich darin leicht auf, mit Zurücklassung des Argēnsulfids, welches schwer löslich ist; man wäscht dasselbe etwas mit kaltem Alkohol ab, presst es noch einmal, löst es darauf in kochendem Wasser auf und lässt die Lösung langsam verdunsten. Das Argēnsulfid scheidet sich dann in kleinen farblosen Krystallen aus.

Das Argēnsulfid schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich aber unmittelbar darauf unter Entwicklung von Schwefel, Schwefelammonium und Ammoniak in einen graugelben Körper, der in der Glühhitze verschwindet. Die wässrige Lösung desselben reagirt schwach sauer, und giebt mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, Kupfer- und Bleisalze werden nicht gefällt.

C	25,84	25,97	16	=	1201,92	26,10
N			16	=	2800,00	60,81
H	4,62	4,53	16	=	200,00	4,34
S		8,78	2	=	402,31	8,75
					4604,23	100,00

Der in Wasser beinahe unlösliche gelblich-graulichweisse Körper besteht zum grössten Theil aus einem schwefelfreien Körper = $C_6 N_6 H_4$ (Poliēn).

Um das Poliēn im reinen Zustande aus dem rohen Körper zu erhalten, behandelt man denselben zuerst mehrere Male mit einer grossen Menge kochenden Wassers. Die wässrigen Flüssigkeiten sind farblos; die erste scheidet beim Erkalten einen weissen voluminösen Körper ab, der schwer zu filtriren ist, nach dem Trocknen dem Gewichte nach aber nur sehr wenig beträgt. Dieser Körper ist weiss, giebt beim Erhitzen nur Spuren von Schwefelammonium, und ist ein Zersetzungsproduct der Ueberschwefelblausäure, aber wahrscheinlich zunächst des gelben Körpers *a*. Er enthält 27,65 C, 3,97 H, 68,38 N.

Die zweite und dritte Auskochung des rohen Körpers mit einer grossen Menge Wasser scheidet beim Erkalten einen weissen pulverförmigen Körper ab; dieser ist beinahe reines Poliēn. Man kocht

Digitized by Google

darauf den rohen Körper mit einer kleineren Menge verdünnter Salzsäure aus; diese löst eine kleine Menge eines andern weissen, durch Ammoniak fällbaren Körpers auf. Man behandelt darauf den rohen Körper mit verdünntem kochenden Kali; dieses löst eine geringe Menge eines gelben, durch Säuren fällbaren Körpers.

Nach diesen Behandlungen besitzt das Poliēn eine gelblichweisse Farbe; diese Farbe ist ihm nicht eigenthümlich, im reinen Zustande ist es vollkommen weiss. Sie rührt von einem fremden Körper her, der jedoch in so geringer Menge vorhanden ist, dass er keinen Einfluss auf die Analyse ausübt. Im ganz reinen Zustande erhält man das Poliēn, wenn man das gelblichweisse mit einer grossen Menge Wasser kocht; beim Erkalten und weiteren Abdampfen der Lösung scheidet es sich als ein weisser pulverförmiger Körper aus. Man kann sich jedoch auf diese Weise, da das Poliēn nur äusserst wenig auflöslich ist, nur geringe Mengen davon verschaffen.

C	28,33	28,36	28,41	4	=	300,48	28,60
N	66,89	66,81	66,89	4	=	700,00	66,63
H	4,78	4,83	4,70	4	=	50,00	4,77
	100,00	100,00	100,00			1050,48	100,00

Das Poliēn ist vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether; beim Erhitzen bläht es sich unter Entwicklung von Ammoniak auf, und verwandelt sich in einen graulichweissen Körper, der in der Glühhitze verschwindet. Von verdünnten Säuren wird es nicht verändert. In concentrirtem Kali löst es sich beim Kochen leicht auf, sersetzt sich aber bei einigem Kochen unter Entwicklung von Ammoniak.

Das Poliēn ist das Endglied in der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure; es ist, wenn das angenommene Atomgewicht das richtige ist, entstanden, indem aus 4 At. Schwefelblausäure aller Schwefel mit der Hälfte des Kohlenstoffs zu Schwefelkohlenstoff sich vereinigte.

Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei 310° bis 320° C. Setzt man Schwefelcyanammonium einer Temperatur von 310° bis 320° C. aus, so ist die Zersetzung nach einiger Zeit beinahe vollständig; es findet sich nach Unterbrechung der Operation nur wenig unzersetztes Schwefelcyanammonium; wahrscheinlich würde auch dieses vollständig zersetzt worden sein, wenn man den Versuch längere Zeit fortgesetzt hätte; die flüchtigen Producte sind dieselben, wie bei den früheren Versuchen. Die anfangs flüssige Masse wird nach und nach dickflüssig, teigartig, zuletzt fest, sie besitzt eine graulich gelblichweisse Farbe; sie besteht grösstentheils aus Poliēn, nebst den andern schon unter den Zersetzungsproducten bei 300° C. betrachteten Körpern. Das Argēnsulfid findet sich jedoch hier nur in ganz geringer Menge, und da man keine Zersetzungsproducte derselben auffinden konnte, so wird es sehr wahrscheinlich, dass dasselbe unter Abgabe von Schwefel auf ähnliche Weise in das Poliēn überging, wie die Schwefelsäure unter gewissen Verhältnissen in Blausäure und Schwefel sich verwandelt.

Digitized by Google

Verhalten des Poliëns bei weiterem Erhitzen. Setzt man das Poliën einer noch höheren Temperatur aus, so serselzt es sich unter Entwicklung von Ammoniak und liefert eine Reihe von Körpern, deren Endglied ein Körper ist, den der Verf. Glaucën nennt. Dieser besitzt die Formel $C_4 N_3 H$, und ist aus dem Poliën durch Abscheiden von einem Doppelatom Ammoniak entstanden. Dieses Glaucën verschwindet nun in stärkerer anhaltender Glühhitze vollständig, indem es sich in Cyan, Blausäure und Stickgas zerlegt.

Liebig's Melam. Ein offenbares Gemenge von diesen Zersetzungsproducten ist nun das Melam von Liebig. Doch würde man sehr irren, wenn man glauben wollte, es enthielte nur Poliën und dessen Zersetzungsproducte, denn es erhält zugleich Zersetzungsproducte des Schwefelcyanammoniums bei einer Temperatur von 260° bis 300° C., wie diess aus der Angabe von Liebig hervorgeht, dass das Melam häufig Schwefel mechanisch beigemengt enthält; denn ist die Temperatur nur anhaltend und durchgehends in der Masse 300° C., so ist aller Schwefel sublimirt.

Noch ein anderers Verhalten des Melams macht es wahrscheinlich, dass es ein Gemenge ist, nämlich das zu Kali. Es entsteht hierbei nach Liebig, nebst einem andern Körper, dem Ammëlin, das Melanin, welches genau die procentische Zusammensetzung des Poliëns besitzt.

Liebig sagt: Man hat in allen Versuchen von Melam und Schwefelkohlenstoff sehr nahe die Quantität erhalten, welche die Formel, der Rechnung nach, anzeigt. Der Verf. ist nie so glücklich gewesen, indem sich immer ein Theil des Schwefelcyanammoniums unzersetzt verflüchtigte. Die Menge des auf diese Weise unzersetzt entweichenden Schwefelcyanammoniums nimmt mit der Temperatur zu, u. ist bei gleicher Temperatur abhängig von dem Gefässe, worin man die Erhitzung vornimmt.

Mellon. Bekanntlich hat Liebig mehrere Körper, die durch Erhitzen von andern Substanzen, als Cyanoxysulfid, Melam etc., erhalten werden, als einen einzigen Körper und Radical von der Formel $C_6 N_4$ zusammengefasst. Die verschiedene Zusammensetzung dieser Körper wurde vom Verf. früher nachgewiesen; sie lässt sich nun leicht erklären. Das Endglied der Zersetzungsreihe der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure ist der Körper $C_4 N_3 H$, Das Cyanoxysulfid $C_8 N_4 H_2 O S_3$ kann nun nicht unter Abgabe von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in den Körper $C_4 N_3 H$ übergehen, eben so wenig z. B. das Phaiënsulfid. Diese beiden Verbindungen müssen beim Erkitzen Körper von ganz verschiedener Zusammensetzung liefern, was auch die Analysen beweisen, die aber alle darin übereinstimmen, dass sie sich beim Erhitzen unter Entwicklung von ungleichen Mengen Cyan, Blausäure und Stickgas vollständig zersetzen. Es ist unmöglich, dass Liebig von seinen, auf verschiedene Weise erhaltenen Körpern Analysen gemacht habe, denn 1 bis 2 Proc. Wasserstoff und 6 bis 8 Proc. Kohlenstoff können nicht als Beobachtungsfehler vorkommen.

Eben so verhält es sich mit der Bildung der vermeintlichen Mel-

Digitized by Google

lonwasserstoffsäure, $C_6 N_4 H$, beim Erhitzen der Ueberschwefelblausäure bis zu 312° C., die Liebig nach einer Angabe in einer Note zu des Verf. erster Abhandlung erhalten haben will. Diese vermeintliche Mellonwasserstoffsäure ist nichts anderes als unreines Poliēn, selbst wenn man dieses noch stärker erhitzt, erhält man keine Mellonwasserstoffsäure, sondern das Glaucēn $C_4 N_3 H$. (*Pogg. Ann. LXI. p.* 353—376.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Eisen im Urin von Aldridge. Die Meinungen darüber, ob Eisen in den Urin übergehe, sind noch getheilt. Der Verf. konnte in keinem Falle im gesunden Urin, im Urin Chlorotischer und während des Gebrauchs der verschiedensten Eisenpräparate Eisen im Urin entdecken, obgleich er sich folgender Methode zur Nachweisung bediente: Er dampfte den Urin zur Extractconsistenz ab, versetzte ihn mit Salpetersäure von 1,46, brachte vollends zur Trockne, glühte den Rückstand, zog ihn mit verdünnter Schwefelsäure aus, sättigte den filtrirten Auszug mit Ammoniak ganz genau und prüfte dann durch Blutlaugensalz, Schwefelcyankalium und Gallustinctur. (*Dublin Journal* 1844. *Jan. p.* 471—475.)

Folia Matico als Arzneimittel. Lane hat sowohl ein Infusum, durch Uebergiessen von 1 Unze Matico mit 1 Pinte Wasser und 2stündiger Digestion bereitet, als eine Tinctur, durch 14stündige Maceration von 2 Unzen Matico mit 1 Pinte Branntwein dargestellt, therapeutischen Versuchen unterworfen. In chronischer Diarrhöe waren die Resultate zweifelhaft; dagegen wird die Wirksamkeit als Injection bei chronischen Leukorrhöen und gegen Varicositäten und Ulcerationen des Rectum sehr gerühmt, und im ersten Falle über die des salpeters. Silbers, im letztern über die der Salpetersäure gestellt. (*Medic. Gaz.* 1843. *Oct.* 6.)

Extractum Cinchonae flavae. Nach Battley ist das wirksamste Präparat der *Cinchona flava* (*Yellow Bark*) das kaltbereitete wässrige Extract. Man macerirt die grob pulverisirte Rinde 3 mal hintereinander 6 Stunden lang mit ihrem doppelten Gewichte kalten destillirten Wassers, concentrirt die Flüssigkeiten im Wasserbade bis zu einem spec. Gew. = 1,2, lässt dann absetzen (wobei Gummi und Gerbstoffüberschuss sich abscheiden), decantirt, fällt den Rest von Gummi durch so viel Weingeist, dass das spec. Gew. = 1,1 wird, filtrirt und dampft zur Extractconsistenz ab. Dieses in Wasser und Wein klar lösliche Extract, dessen geringer Weingeistgehalt kaum in Betracht kommen kann, ist frei von Gummi und Stärke, enthält aber den grösseren Theil des Gerbstoffs und fast alles Chinin in seiner natürlichen pflanzensauren Verbindung. Das Extract aus 28 Pfund Rinde enthält 10 Unzen Chinin. Der kleine in der Rinde zurückbleibende Rest von Chinin kann allenfalls durch Essigsäure ausgezogen, durch Ammoniak gefällt, wieder in etwas Essigsäure gelöst und dem Extracte zugesetzt werden. (*Lond. med. gaz.* 1843. *April.*)

Cortex Matias. Unter diesem Namen erhielt Ure durch Mackay aus Columbien eine als *febrifugum* sehr gerühmte Rinde, welche 3—4‴ dick, zer-

Digitized by Google

brechlich, braun, mit aschgrauer höckriger Epidermis bekleidet ist, beissend bitter schmeckt und frisch gebrochen dem Kalmus ähnlich riecht. Das wässrige Infusum und die weingeistige Tinctur sind sehr bitter; an Aether giebt sie Harz und äth. Oel ab, mit Kalihydrat erhitzt entwickelt sie Ammoniak. Nach MACKAY liefert sie durch Destillation ein leichtes und ein schweres ätherisches Oel. — Nach GUIBOURT scheint diese Rinde identisch zu sein mit der schon vor 28 Jahren von CADET DE GASSICOURT analysirten *Cort. Malambo* (worin C. D. G. auch Harz, äther. Oel und ein stickstoffhaltiges wässriges Extract, aber weder Gerbstoff noch Alkaloide fand), einer Rinde, die von BONPLAND einer *Quassia*, von Andern einer *Drimys*-Art zugeschrieben wird. (*Pharm. Journ.* 1843. p. 169.)

Brasilianische Sarsaparille, oder **S. von Portugal**, kommt von *Sm. papyracea Poiret*, einem kleinen in der Nähe des Amazonenflusses wachsenden Strauche, welche oft mit den in andern Gegenden Brasiliens wachsenden und ähnlichen angewendeten Arten *Smilax officinalis Kunth*, *Sm. syphilitica Humb.*, *Sm. japicanya*, *Sm. brasiliensis*, *Sm. syringoides* verwechselt wird. Auch die, nach RICHARD nicht in den Handel kommende, Wurzel der *Herreria Sarsaparilla* wird in Brasilien als wilde Sarsaparille, oder *Salsa de Mato*, angewendet. Die brasilische S. (*Salsa*, *Salsaparilla*, *Sarza*, *Zarza*) kommt in dicken, cylindrischen, sehr langen, mit einer Liane umwundenen Bündeln vor. Die Fasern sind lang, cylindrisch, der Länge nach gerunzelt, knotig, aussen fahlbraun bis schwärzlich, mit wenigen Seidenfäserchen; die zuweilen sich findenden Stengelansätze bilden 1—2 Knoten. Der Stamm selbst ist mit vielen kurzen, an der Basis zusammengedrückten, in parallele Längenlinien gestellten Stacheln besetzt. Der Geschmack ist fade, etwas schleimig u. schwach bitter. (*Journ. de Ch. méd.* 1843. *p.* 641.)

***Tallicoonah*- oder *Kundah*-Oel** (*huile de Touloucouna*, Carapa-Oel) wird nach CLARKE aus den Nüssen eines in Sierra Leone wachsenden bis 40′ hohen Baumes (nach PEREIRA *Carapa Touloucouna*, eine von SWEET abgebildete *Meliacee* mit grossen fünffächrigen Kapseln, weche 18—30 kastanien- bis hühnereigrosse dreieckige, braunrothe, runzlige Samen enthalten) im Dorfe Kent am Cap Shilling so gewonnen, dass man die Samen auf Hürden in der Sonne trocknet, dann in Körben dem Rauche der Hütten aussetzt, hierauf röstet, in hölzernen Mörsern zu Brei zerstösst und diesen mit Wasser auskocht, wobei das Oel abgeschöpft wird. 1 Gallon dieses in Sierra Leone sehr reichlich vorhandnen, meist in butterartiger Gestalt (nicht selten aber auch flüssig) vorkommenden Oels kostet an der Küste 2 Schillinge. Die Eingebornen benutzen es zur Beleuchtung; es gilt aber auch allgemein, mit warmem Wasser zu Klystieren verwendet, als sehr wirksames Wurmmittel. Innerlich wirkt es nach CLARKE purgirend, aber eben so verschieden und unzuverlässig wie Ricinusöl. In zu starken Gaben kann es tödtlich wirken. — PETROZ und ROBINET fanden früher in der Rinde des Baums ein alkaloidisches Princip (Carapin). Nach REDWOOD ist das Oel in Aether ganz löslich, Alkohol löst es nur zum Theil; das Ungelöste ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, der lösliche Theil aber fest; der letztere ist der Träger des bittern Geschmacks u. widerlichen Geruchs. In den verschiedenen Verhältnissen beider ist wohl die verschiedne Consistenz und unsichere Wirkung des Oeles begründet. (*Dubl. Journ. of med. Sc.* 1843. *p.* 414.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Im Verlage des Unterzeichneten erscheint binnen Kurzem:

PLANTAE PREISSIANAE,

sive

ENUMERATIO PLANTARUM,

quas in Australia occidentali et meridionali-occidentali annis 1838—1841 collegit L. Preiss, Phil. Dr., partim ab aliis partim a se ipso determinatas, descriptas, illustratas

edidit

Christianus Lehmann.

Zwei Bände. Gross Octav. Circa 60—80 Bogen.

Welche naturhistorischen Schätze, namentlich welche grosse Zahl von ganz neu entdeckten Pflanzen Herr Dr. *L. Preiss* von seiner ersten in den Jahren 1838 bis 1842 in West- und Südwest-Australien gemachten Reise mitgebracht hat, ist bereits schon vielseitig anerkannt worden*, hätte aber wohl nicht besser gewürdigt werden können, als dass sich mit Herrn Professor *Lehmann* eine Anzahl der ersten Gelehrten vereinigten, diese Pflanzen im obigen Werke zu bestimmen und zu beschreiben.

Können bei dieser vorläufigen kurzen Anzeige auch nicht alle Mitarbeiter des Herrn Professor *Lehmann* genannt werden, so sei es doch wenigstens vergönnt, diejenigen namhaft zu machen, welche es bereits übernahmen, grössere Familien und Partien dieser Pflanzen zu bearbeiten, als die Herren

Dr. *F. Th. Bartling*, Professor zu Göttingen,
Al. von Bunge, Professor zu Dorpat,
Stephan Endlicher, Professor zu Wien,
Elias Fries, Professor zu Upsala,
Dr. *Gustav Kunze*, Professor zu Leipzig,
Dr. *C. F. Meisner*, Professor zu Basel,
F. A. W. Miquel, Professor zu Rotterdam,
Präses *C. G. Nees von Esenbeck*, Professor zu Breslau,
Dr. *J. C. Schauer*, zu Breslau,
Dr. *E. T. Steudel*, zu Esslingen,
W. H. de Vriese, Professor zu Amsterdam.

Der Druck des Werkes hat bereits begonnen und schreitet rasch vorwärts. Um aber dem vielseitig ausgesprochenen Wunsche: baldigst in den Besitz des Werkes zu gelangen, zu genügen, so soll dasselbe in Lieferungen von zehn Bogen ausgegeben werden, deren jede auf weissem Maschinen-Druckpapier 1 Thlr., auf Schreib-Velinpapier 1 Thlr. 15 Ngr. (12 gGr.) kosten wird.

Hamburg, im März 1844.

Johann August Meissner.

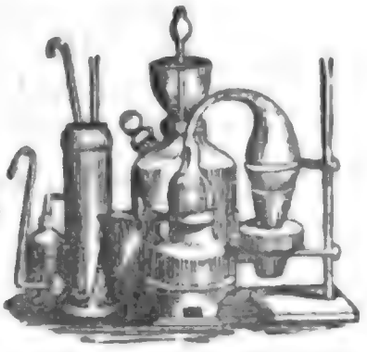
---

* Vergl.: Botanische Zeitung. 1844, No. 6.
Flora. 1842, No. 34; 1843, No. 25, 35; 1844, No. 6.
Allgemeine Gartenzeitung. 1842, No. 35; 1844, No. 8.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



18. Mai 1844. № 21.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Zersetzungsproducte des Narcotins, von WÖHLER. — FEHLING über die Bernsteinsäure und ihre Verbindungen. (Schluss.) — *Cascara de Lingue* u. *Cascara de Pingue*, nach BLEY.

KL. MITTH. Trithionsaures Ammoniak. — Feuererscheinung des Chromoxydhydrats. — Analyse des Bitterwassers von Friedrichshall, von CREUZBURG. — Einige neue Verbindungen der Benzoylreihe, von LAURENT. — Analyse des Silbersuperoxyds, von WALLQUIST. — Sparadrap von PRESTAT. — *Extr. Cantharid. aceticum.* — Chroms. Chromoxyd. — RIGHINI's *Boli strumales.* — Wasserstoffbichlorid. — Käufliches Uranoxyd. — *Aqua amygdal. amar. concentr.* — *Unguent. Tartari stibiati.*

Ueber die Zersetzungsproducte des Narcotins, von WÖHLER.

Bei Gegenwart einer Säure oxydirenden Einflüssen ausgesetzt, zerfällt das Narcotin in eine stickstofffreie Säure, in eine organische Base und in Kohlensäure. Am besten bewirkt man diese Zersetzung, indem man eine Auflösung von Narcotin in überflüssiger verdünnter Schwefelsäure mit fein geriebenem Mangansuperoxyd erhitzt, so lange sich noch Kohlensäuregas entwickelt. Die neue Säure hat den Namen Opiansäure, die neue Base den Namen Cotarnin erhalten.

1) Opiansäure. Sie setzt sich beim Erkalten des obigen Gemisches als eine gelbe Masse von feinen Krystallen ab. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron enthält man sie leicht vollkommen farblos. Sie krystallisirt in dünnen, schmalen, oft baumförmig verzweigten oder concentrisch strahlig vereinigten Prismen, schmeckt nur schwach bitterlich, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in viel grösserer Menge in siedendem, so dass eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Krystallnetz erstarrt. Sie schmilzt bei 140°, ohne dabei Wasser zu verlieren. Sie ist nicht flüchtig, zieht sich aber so an den Wänden des Gefässes hinauf, dass sie überdestillirt. Sie verbrennt mit Flamme, ihr Dampf riecht aromatisch und erinnert an den Geruch des erhitzten Narcotins.

Die geschmolzene Säure bleibt noch mehrere Stunden lang weich, durchsichtig, terpenthinähnlich. Dann fängt sie an, von der Oberflä-

Digitized by Google

che aus milchweiss zu werden und zu erhärten, jedoch nur so langsam, dass man in grösseren geschmolzenen Stücken noch nach Tagen einen durchsichtigen weichen Kern findet. Sie ist nun in Wasser und in Alkohol, ja sogar in verdünnten Alkalien unlöslich geworden. Uebergiesst man sie, wenn sie noch klar und amorph ist, mit Wasser, so wird sie milchweiss, und kocht man sie damit, so verwandelt sie sich in eine weisse erdige Masse, von der sich nur höchst wenig auflöst, das sich beim Erkalten in weissen, amorph aussehenden Flocken wieder abscheidet. Die Analyse hat gezeigt, dass die geschmolzene unlösliche Säure dieselbe quantitative Zusammensetzung hat, wie die krystallisirte.

Die Analysen der Opiansäure und ihres Silber- und Bleisalzes haben für die krystallisirte Säure die Formel $C_{20} H_8 O_9$, HO gegeben. In den Salzen wird das Wasser durch 1 Atom Base vertreten. Das Atomgewicht der wasserfreien Säure ist = 2502,23. Die Opiansäure bildet mit Baryt, Bleioxyd und Silberoxyd in Wasser lösliche, sehr gut krystallisirende Salze mit in der Wärme abscheidbarem Krystallwasser. Opianäther konnte nicht durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Opiansäure in Alkohol erhalten werden. Er entsteht aber sehr leicht, wenn man statt der Salzsäure schweflige Säure anwendet. Aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung krystallisirt er in feinen, farblosen, bündel- und kugelförmig vereinigten Prismen. Er ist ohne Geruch und fast ohne Geschmack. In kaltem Wasser ist er unlöslich. Damit erwärmt, schmilzt er nahe bei 100° zu einem klaren, schweren Liquidum, das beim Erkalten unter starker Zusammenziehung zu einer weissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Zwischen zwei Schalen ist er sublimirbar. Längere Zeit mit Wasser gekocht, löst er sich allmälig auf, indem er sich in Alkohol und Opiansäure verwandelt. Mit kaustischem Kali geschieht dies sehr rasch. Die Analysen gaben $C_4 H_4 O + C_{20} H_8 O_9$.

2) Opiammon ist ein Product der Metamorphose des opiansauren Ammoniaks. Es entsteht schon beim Verdunsten seiner Auflösung. Vollständig geschieht die Verwandlung, wenn man die eingetrocknete Salzmasse vorsichtig und gleichförmig etwas über 100° erhitzt, so lange als noch Ammoniak weggeht. Zuletzt ist sie in ein blass citronengelbes Pulver verwandelt. Diess ist das Opiammon. In ganz reinem Zustande ist es wahrscheinlich farblos. Bei starker Vergrösserung erscheint es krystallinisch. In Wasser ist es ganz unlöslich. Erhitzt man es aber mit Wasser bis zu 150°, so löst es sich klar auf, und beim Erkalten krystallisirt Opiansäure in einer Lösung von opiansaurem Ammoniak. Beim Erhitzen schmilzt das Opiammon leicht und zieht sich an den Wänden hinauf, ohne sich zu verflüchtigen. Von verdünnten heissen Säuren wird es nicht verändert. Es ist $= C_{40} H_{17} NO_{16}$.

3) Xanthopēnsäure ist eine stickstoffhaltige Säure, die durch Einwirkung der Alkalien auf das Opiammon entsteht und durch die

Digitized by Google

gelbe Farbe ihrer Salze charakterisirt ist. Eine Lösung von kaustischem Kali wirkt nicht im ersten Augenblicke auf das Opiammon. Aber bald fängt es an sich mit einer urangelben Farbe aufzulösen unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak. Kocht man, bis diess aufgehört hat, so hat man eine gelbe Lösung von xanthopēnsaurem und opiansaurem Kali. Durch Salzsäure wird die Xanthopēnsäure in gelben Flocken gefällt, und kann abfiltrirt werden, ehe noch die Opiansäure aus der heissen Flüssigkeit krystallisirt. Bei dieser Einwirkung des Alkalis gehen nur $^3/_4$ des Stickstoffs von Opiammon weg. — Die Xanthopēnsäure ist ein citrongelbes krystallinisches Pulver, sie ist schmelzbar, in den Alkalien löst sie sich mit urangelber Farbe auf. Mit Natronkalk erhitzt, entwickelt sie Ammoniak. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht.

4) Opianschweflige Säure entsteht durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Opiansäure. Letztere wird von der heissen Wasserlösung der schwefligen Säure in grosser Menge aufgenommen, ohne beim Erkalten herauszukrystallisiren. Die Auflösung hat einen ganz eigenthümlichen bitterlichen Geschmack, und hinterlässt noch lange einen eigenen süsslichen Nachgeschmack. Die kohlensauren Salze von Bleioxyd und Baryterde lösen sich in der Flüssigkeit auf, und bilden damit wohl krystallisirende, durch ihren Glanz ausgezeichnete Salze. Sie reducirt Selen aus seleniger Säure und Gold aus Goldchlorid. Wird die Auflösung der Opiansäure in der schwefligen Säure bei gelinder Wärme verdunstet, so bleibt die neue Verbindung als eine fein krystallinische durchscheinende Masse zurück. Sie ist ganz geruchlos. Uebergiesst man sie aber mit Wasser, so wird sie milchweiss und bekommt einen starken Geruch nach schwefliger Säure. Die sich abscheidende weisse Substanz ist unveränderte Opiansäure. Doch ist diese Zersetzung stets nur partiell. Die mit dem Blei- und dem Barytsalze angestellten Analysen haben gezeigt, dass die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $C_{20}H_6O_7(SO_2) + HO$ ausgedrückt werden kann. Das Wasseratom repräsentirt die Basen in den Salzen.

5) Sulfopiansäure, eine organische Schwefelverbindung, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf in Wasser aufgelöste Opiansäure bei einer Temperatur von höchstens 70°. Es entsteht eine allmälig zunehmende Trübung, die wie präcipitirter Schwefel aussieht. Der Körper, der sich hierbei abscheidet, und in den die ganze Opiansäure verwandelt wird, ist die neue Verbindung. Erst nach Tage langer Einwirkung des Gases ist die Bildung vollendet. Die Sulfopiansäure scheidet sich als ein gelbliches Pulver ab. Erhitzt man dann die Flüssigkeit zum Sieden, so schmilzt der Niederschlag zu einem blassgelben klaren Oel zusammen, das zu Boden sinkt und beim Erkalten erstarrt.

In diesem Zustande bildet die Sulfopiansäure eine amorphe durchsichtige Masse von schwefelgelber Farbe. Noch unter 100° erweicht sie, bei 100° ist sie völlig flüssig. Stärker erhitzt, zersetzt sie sich,

Digitized by Google

und stöst einen starken schwefelgelben Rauch aus, der sich zu feinen, gelben, in Alkohol leicht löslichen Krystallnadeln condensirt. Sie verbrennt mit Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. In Alkohol ist sie mit gelber Farbe vollständig löslich. Selbst beim freiwilligen Verdunsten bleibt sie, sobald sie geschmolzen war, wieder amorph zurück. War aber bei ihrer Bildung die Temperatur so getroffen, dass der Niederschlag nicht erweichen konnte, so krystallisirt sie aus Alkohol in feinen, durchsichtigen, blassgelben Prismen. Von den Alkalien wird sie mit gelber Farbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder als gelbe Emulsion gefällt, und zwar ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Nach einiger Zeit jedoch enthalten diese Lösungen gebildetes Schwefelalkali. Im noch unveränderten Zustande geben sie mit Blei- und mit Silbersalzen bräunlichgelbe Niederschläge, die sich bei der Siedhitze in schwarze Schwefelmetalle verwandeln. Die Sulfopiansäure ist $= C_{20} H_8 O_7, S_2 + HO$.

Der Verf. hält die Opiansäure für eine copulirte oder gepaarte Säure, welche als Paarling 2 At. Wasser enthält, an dessen Stelle schweflige Säure und Schwefelwasserstoff als andere Paarlinge treten können. Auch das Opiammon muss dann als in diese Reihe gehörend betrachtet werden. Die folgenden Formeln geben ein Bild von dieser Vorstellungsweise. Das herausgestellte Wasseratom ist das durch Basen vertretbare Wasser.

Opiansäure	$= HO + C_{20} H_6 O_7, 2\,HO,$
Opianschweflige Säure	$= HO + C_{20} H_6 O_7, 2\,SO_2,$
Sulfopiansäure	$= HO + C_{20} H_6 O_7, 2\,HS,$
Opiammon	$= C_{20} H_6 O_7, 2\,HO + C_{20} H_6 O_7, NH_3.$

Ist diese Ansicht richtig, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch das Narcotin selbst in diese Reihe gehöre, und ein dem Opiammon analog zusammengesetzter Körper sei, in welchem in dem eben angegebenen Sinne Opiansäure präexistirend angenommen werden kann.

Die geschmolzene und dadurch unlöslich gewordene Opiansäure ist wahrscheinlich ein ganz anderer, mit der krystallisirten Opiansäure aber isomerischer Körper, dadurch entstanden, dass sich die Opiansäure unter dem Einflusse der Wärme die Elemente der 2 Wasseratome assimilirt hat.

6) Hemipinsäure entsteht durch höhere Oxydation der Opiansäure. Sie ist $= C_{10} H_4 O_3 HO$. Diese Oxydation wird bewirkt, indem man Opiansäure oder unmittelbar auch Narcotin mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Auch durch Einwirkung von Braunstein auf eine Lösung von Narcotin in überschüssiger Salzsäure wurde sie erhalten. Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis und schief angesetzter Endfläche. Die Krystalle enthalten 2 Atome Wasser, die noch unter 100° weggehen. Sie hat nur schwachen Geschmack, ist aber in Wasser viel leichter löslich, als die Opiansäure. Sie schmilzt bei 180° und ist, wie Benzoësäure, in glänzenden Blättern sublimirbar. Mit Ammoniak bildet sie ein leicht lösliches, krystallisirbares Salz.

Digitized by Google

Ihr Silbersalz ist unlöslich und bildet einen weissen pulvrigen Niederschlag. Es ist $= O_{10}H_4O_4, AgO$.

7) Cotarnin, eine neue organische Base, die mit der Opiansäure aus dem Narcotin gebildet wird. Sie enthält den Stickstoff des Narcotins. Sie ist in der rothgelben Flüssigkeit enthalten, aus der sich die Opiansäure abgesetzt hat. Man fällt sie daraus durch Platin- oder durch Quecksilberchlorid, zersetzt das gefällte Cotarnin-Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff, und das so erhaltene salzsaure Cotarnin durch Barythydrat.

Das Cotarnin wurde als eine grossstrahlige, tief gelbe Masse erhalten. Es ist sowohl in Alkokol als in Wasser leicht löslich mit einer intensiv gelben Farbe. Es schmeckt sehr bitter und reagirt schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. Sein salzsaures Salz ist amorph, seine Lösung wird sowohl durch Gerbsäure als durch Platin- und durch Quecksilberchlorid gefällt. Das Platin-Doppelsalz ist röthlichgelb und krystallinisch, das Quecksilber-Doppelsalz blassgelb und sehr krystallinisch. Beide sind in heissem Wasser löslich, scheinen aber bei längerer Einwirkung desselben eine Veränderung zu erleiden. Aus der Analyse dieser Salze ging hervor, dass das Cotarnin wahrscheinlich $= C_{26}H_{13}NO_5$ ist.

8) Humopinsäure, ein Product von der Zersetzung des Narcotins in der Wärme. Geschmolzen und bis zu 222° erhitzt, zersetzt sich dasselbe auf einmal, unter starker Aufquellung, in Ammoniakgas und in eine braune, blasige Substanz, die im Wesentlichen aus Humopinsäure besteht. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, Auflösen in kaustischem Kali und Fällen mit Salzsäure wurde sie gereinigt. Die Humopinsäure ist eine dunkelbraune, amorphe Substanz. Sie schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender Flamme, unter Verbreitung eines narcotinartigen Geruchs. Sie ist sowohl in verdünnten Säuren als in Wasser ganz unlöslich. Von Alkohol wird sie mit tief gelbrother Farbe aufgelöst. Mit den Alkalien bildet sie tief safrangelbe Lösungen. Diese geben mit Baryt- und Bleisalzen dunkelbraune gelatinöse Niederschläge. Lässt man die Humopinsäure längere Zeit mit Wasser sieden, so wird sie in Ammoniak unlöslich, und bei ihrer Auflösung in Kali oder Alkohol hinterlässt sie einen schwarzbraunen Körper, der wahrscheinlich nichts anderes als Humin ist. Die Analysen haben es zweifelhaft gelassen, ob die Humopinsäure $= C_{18}H_{23}O_{17}$ oder $C_{10}H_{20}O_{14}$ ist.

In der rohen Humopinsäure findet man übrigens stets noch, wahrscheinlich als secundäres Product, eine Base, die von Narcotin und Cotarnin bestimmt verschieden, aber nicht näher untersucht ist. Sie giebt mit Platin- und Quecksilberchlorid krystallinische Doppelsalze.

9) Apophyllënsäure, eine stickstoffhaltige Säure, wurde nur ein einziges Mal erhalten, und ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Cotarnins. Mit Krystallwasser bildet sie farblose, sehr scharfe Rhombenoctaëder, parallel mit der Basis und mit perlmutter-

Digitized

glänzender Fläche leicht spaltbar. Noch unter 100° verlieren sie Wasser und werden milchweiss. In Wasser ist sie nur schwer und langsam löslich. Aus einer siedend heiss gesättigten Lösung krystallisirt sie ohne Krystallwasser in einer anderen Form. Sie schmeckt schwach sauer, etwas zusammenziehend. Beim Erhitzen schmilzt sie und verkohlt sich unter Entwicklung eines alkalisch reagirenden, ölartigen Körpers, der, seinem Geruche nach, nichts anderes als Chinolin sein kann. Ihr Ammoniaksalz krystallisirt. Es gibt weder mit Baryt noch mit Bleisalzen einen Niederschlag. Ihr Silbersalz scheidet sich nach einigen Augenblicken in feinen, weissen, sich kugelförmig gruppirenden Krystallnadeln ab. Beim Erhitzen verpufft es so lebhaft wie oxalsaures Silber. Diese Säure ist noch nicht analysirt.

10) Einwirkung von Kalihydrat auf Narcotin. Das Narcotin erleidet beim Erhitzen mit einer sehr concentrirten Kalilauge, ohne dabei, wie es scheint, in irgend einer Form Kohlenstoff oder Stickstoff zu verlieren, eine merkwürdige Veränderung, die offenbar darin besteht, dass es in einen elektro-negativen, mit Basen verbindbaren Körper verwandelt wird, der aber so leicht in Narcotin zurückgeht, dass bis jetzt kein Versuch zu seiner Isolirung glücken wollte. Man könnte diesen Körper Narcotinsäure nennen. Das Kalisalz entsteht, wenn man Narcotin mit einer sehr concentrirten Kalilauge bis zum Sieden erhitzt, und diess unter häufigem Umschütteln längere Zeit fortsetzt. Das Narcotin schmilzt zu einem gelblichen, ölähnlichen, untersinkenden Körper, der auch nach dem Abgiessen der Lauge und nach dem Erkalten diese Form behält. Er ist nun in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung schmeckt sehr bitter. Erhitzt man sie, so trübt sie sich, und beim Sieden erfüllt sie sich mit einem voluminösen Niederschlage von feinen Krystallnadeln, die unverändertes Narcotin sind. Aber erst nach längerem Kochen und starker Verdünnung wird auf diese Weise alles Narcotin wieder hergestellt. Die Flüssigkeit enthält dann freies Kali und eine geringe Menge einer sie gelb färbenden Substanz, die ohne Zweifel ein durch Einfluss der Luft entstandenes unwesentliches Product ist. In Alkohol ist das narcotinsaure Kali ebenfalls sehr leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es amorph zurück. In dieser Lösung erhält es sich unverändert. Vermischt man sie mit Wasser, so setzt sie nach einiger Zeit krystallisirtes Narcotin ab. Vermischt man die Wasserlösung mit einer Säure, so findet man darin sogleich ein Narcotinsalz. Baryt- und Kalksalze werden nicht davon gefällt. Mit essigsaurem Bleioxyd bildet sie einen sehr voluminösen blassgelblichen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. In dieser Lösung, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wurde Narcotin und ein andrer Körper erhalten, der bei seiner Isolirung stets in Narcotin überging. Die Bleiverbindung enthielt 38 p. c. PbO; Atomgew. = 2284, so dass also 1 At. Narcotin in 2 At. Narcotinsäure unter Austritt von 2 At. Wasser zu zerfallen scheint. (*Göttinger gelehrte Anzeigen.* 1844. *No.* 50 und 51.)

Digitized by Google

Fehling über die Bernsteinsäure und ihre Verbindungen.

(Schluss.)

Bernsteinsaures Aethyloxyd bildet sich ziemlich leicht, am besten durch Behandlung der siedenden alkoholischen Lösung der Säure mit trocknem Salzsäuregase. Man darf den Aether, da er nicht unlöslich ist, nicht zu lange auswaschen; bei Rectification über Bleioxyd wird er zum Theil zersetzt. Am besten wird der rohe Aether einige Zeit im Wasserbade erwärmt zu Verjagung des Chloräthyls, dann mit etwas kohlens. Natron und Wasser versetzt, 6—8 mal mit Wasser ausgewaschen, erwärmt, über Chlorcalcium getrocknet u. für sich rectificirt, wobei das bei 214° Uebergehende für sich aufgefangen wird. Die Waschwässer geben noch etwas Aether und Bernsteinsäure. Eigenschaften und Zusammensetzung der Verbindung sind die von d'Arcet angegebenen.

C	55,39	55,72	8	= 611,48	55,64
H	7,99	8,16	7	= 87,36	7,95
O			4	= 400,00	36,41
				1098,84	100,00

Das spec. Gewicht des Dampfes fand der Verf. = 6,30. Die Rechnung giebt:

$$\frac{12,117}{2} = 6,058.$$

Bringt man wasserfreien, reinen Bernsteinäther mit reinem geglühten Bleioxyd zusammen, so lösen sich 6—10 p. c. Bleioxyd auf. Destillirt man dann, so beginnt die Flüssigkeit bei 100° an zu kochen, man erhält bis 200° ein nach Alkohol riechendes, mit Aether, Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen mischbares Liquidum, welches 51,75—54,9 C und 8,29—9,39 H enthält. Später steigt die Temperatur rascher, bleibt auf 200° einige Zeit stehen, wobei ein wohlerhaltener Bernsteinäther übergeht, der sich durch Chlorcalcium entwässern lässt, endlich erreicht der Kochpunkt 214°, und man erhält reinen Bernsteinäther. Behandelt man diesen von Neuem mit Bleioxyd, so beginnt die erwähnte Reihe der Erscheinungen wieder. Es bildet sich also offenbar bei Einwirkung des Bleioxyds auf Bernsteinäther Alkohol und Wasser.

Kalium und Natrium oxydiren sich bei gewöhnlicher Temperatur in trocknem Bernsteinäther unter Wasserstoffentwicklung; die Masse wird beim Erkalten zähe und braun; setzt man Wasser zu und erwärmt dann rasch bis zum Sieden, so erhält man eine in der Wärme klare, gelbe Flüssigkeit, auf welcher eine ölartige, hellgelbe Schichte schwimmt; doch scheint es wesentlich, nicht zu lange die Wärme einwirken zu lassen. Die Flüssigkeit gesteht nun beim Erkalten zu einer weichen, breiartigen Masse; durch ein Filtrum trennt man die Flüssigkeit von einer gelben krystallinischen Masse und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Die Flüssigkeit ist stark gelb, reagirt alkalisch, und enthält bernsteinsaures Kali. Der auf dem Filter zu-

Digitized by Google

rückgebliebene, schwach-gelbliche Rückstand, wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Die krystallinische Masse (5—10 p. c. des Aethers) ist jetzt weiss, mit einem schwachen Stich ins Gelbliche, zeigt einen schönen Atlasglanz und ist sehr voluminös. Sie besteht aus:

C	56,28	56,45	56,57	6	=	458,61	56,72
H	6,28	6,18	6,50	4	=	49,42	6,17
O				3	=	300,00	37,11
						808,53	100,00

Sie ist im Wasser kaum, in Alkohol leicht, in Aether in allen Verhältnissen löslich; mit Alkalien erhitzt giebt sie Alkohol und eine gelbe Lösung, welche bernsteinsaures Kali enthält. Mit Ammoniak giebt die krystall. Verbindung einen hochgelben nadelförmig krystallisirenden Körper. Sie ist also wahrscheinlich $C_8 H_3 O_3 + C_4 H_5 O$, woraus durch Aufnahme von 4 HO 1 Aeq. Alkohol und 2 Aeq. Bernsteinsäurehydrat entstehen können.

Bernsteinsaures Methyloxyd wird wie die Aetherverbindung erhalten; es ist bei niederer Temperatur krystallisirt, schmilzt bei 20°, erstarrt etwas unter 16°, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, kocht bei 198°; hat ein specifisches Gewicht = 1,1179 bei 20°, der Dampf wiegt 5,24; die Rechnung giebt $\frac{10,154}{2} = 5,077$. Die Analyse ergab:

C	49,38	49,00	49,51	49,24	6	= 458,61	49,79
H	6,94	6,88	6,75	7,13	5	= 62,40	6,77
O					4	= 400,00	43,44
						921,01	100,00

Succinamid (nicht d'Arcet's, welcher diesen Körper für dem Oxamethan analog hielt) bildet sich als weisser Niederschlag bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Bernsteinäther. Mit Alkohol ausgewaschen und aus Alhohol umkrystallisirt, bildet es Nadeln, welche bei 100° kein Wasser verlieren, in 9 Theilen Wasser von 100°, in 220 Th. Wasser von 15°, in absolutem Alkohol und Aether gar nicht löslich sind. Es besteht aus:

C	41,71	41,67	4	=	305,74	41,72
H	6,97	7,04	4	=	49,92	6,81
O			2	=	200,00	27,31
N	24,12	24,13	1	=	177,04	24,16
					732,70	100,00

Rasch bis 300° erhitzt, schmilzt das Succinamid ohne Veränderung; erwärmt man es aber längere Zeit auf 200°, so entwickelt sich Ammoniak, und erhitzt man dann stärker, so entwickelt sich Bisuccinamid als weisses Sublimat. 2 Aeq. Succinamid sind = 1 Aeq. Bisuccinamid + 1 Aeq. Ammoniak.

Digitized by Google

Bisuccinamid bildet sich bei Durchleitung von Ammoniakgas durch geschmolzne Bernsteinsäure bei 180°, ferner durch Sublimation des Rückstandes, den man beim Abdampfen einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Bernsteinsäure erhält; endlich durch Erhizzung des Succinamids. Er besteht nach gehöriger Reinigung durch Umkrystallisiren und nach Trocknung bei 100° (wobei 2 Aeq. Krystallwasser fortgehen) aus:

C	49,10	48,84	8	=	611,48	48,88
H	5,30	5,33	5	=	62,40	4,99
O			4	=	400,00	31,98
N	14,62		1	=	177,04	14,15
					1250,92	100,00

Die Bildung des Bisuccinamids aus saurem bernsteins. Ammoniak ist von der der Oxaminsäure aus saurem oxals. Kali nur dadurch verschieden, dass bei ihr eine Wasserbildung aus den Elementen der Säure angenommen werden muss.

Die wässrige Lösung des Bisuccinamids wird von keinem Metallsalze gefällt; sie löst aber Bleioxyd in ziemlicher Menge und ohne Entwicklung von Ammoniak auf; verdampft man die Lösung in der Wärme, so entwickelt sich Ammoniak, und man erhält Flitterchen von bernsteins. Bleioxyd. Beim Abdampfen in Vacuo erhält man eine zähe, völlig unkrystallinische, sehr hygroskopische und leichtlösliche, durch Alkohol fällbare Masse, ein **Bisuccinamid-Bleioxyd** von ganz constanter Zusammensetzung:

C	18,69	18,57	24	=	1820,50	18,85
H	2,58	2,55	18	=	224,63	2,32
O			15	=	1500,00	15,56
N	5,23		3	=	531,12	5,50
Pb O	57,55	57,74	4	=	5578,00	57,77
					9654,25	100,00

$= 3 (C_8 H_5 O_2 N + HO) + 4 Pb O.$

Durch Kohlensäure wird aus der Verbindung die Hälfte des Bleioxyds gefällt; dampft man nach völliger Fällung die filtrirte Flüssigkeit im Vacuo ab, so erhält man eine weisse, porcellanartige, unter 100° schmelzbare Verbindung, welche 40,15 p. c. Bleioxyd enthält.

Auch Baryt scheint eine ähnliche Verbindung mit dem Bisuccinamid zu bilden, aus welcher durch Kohlensäure nur ein Theil des Baryts gefällt wird; die durch Kohlensäure vollkommen gefällte Lösung zeigte mit Schwefelsäure noch einen starken Gehalt an Baryt.

Von kohlensaurem Baryt und kohlensaurem Blei wird durch ein mehrmaliges Aufkochen mit Bisuccinamid wenig gelöst, das Filtrat zeigte nur eine sehr schwache Reaction auf Baryt oder Blei; digerirt man aber das kohlensaure Bleioxyd mit der Lösung des Bisuccinamids längere Zeit auf dem Wasserbade, so löst Blei sich in reichlicher Menge auf, und es ist nicht zu bezweifeln, dass sich hier die-

Digitized by Google

selbe Verbindung bildet, wie beim Behandeln der Lösung von Bisuccinamid-Bleioxyd mit Kohlensäure.

Constitution der Bernsteinsäure. Betrachtet man die wasserfreie Bernsteinsäure mit D'ARCET als $C_4 H_2 O_3$, so ist sie eine einbasische Säure, welche die Ausnahme darbietet, dass sie sich wasserfrei isoliren lässt. Diese Ausnahme verschwindet, wenn man in der Säure $C_4 H_2 O_3$ noch ½ Aeq. Wasser annimmt $= C_8 H_3 O_5, HO$, so dass die wasserfreie Säure $= C_8 H_3 O_4$ wäre. Dafür spricht die früher schon vom Verf. gegebene Analyse der Bernsteinunterschwefelsäure und ihrer Salze, das Bisuccinamid, der Bernsteinäther und das basisch bernsteinsaure Bleioxyd. — BERZELIUS (Jahresbericht XXII. S. 250) sieht nun zwar die Bernsteinunterschwefelsäure als $C_8 H_3 O_4 + 2 SO_3$ an, und nimmt daher ein Aeq. Wasser mehr in derselben an, wobei er sich auf FEHLING's Analyse des Bleisalzes stützt. Indessen weicht in C und H die Rechnung nach der einen und der andern Formel ziemlich gleich viel von der Theorie ab, BERZELIUS' Formel fordert 72,16 PbO, FEHLING's Formel 73,233; F. fand aber nie unter 73 p. c. PbO. — Das Bisuccinamid $C_8 H_5 NO_4$ ist nur dann den übrigen Amiden ganz analog, d. h. wird nur dann durch Aufnahme von HO zu wasserfreier Bernsteinsäure und Ammoniak, wenn die wasserfreie Säure $= C_8 H_3 O_4$ ist. — In Bezug auf das basisch bernsteins. Bleioxid geben die angeführten Analysen das Nöthige. — Bernsteinsaurer Aether giebt mit Bleioxyd Alkohol und Wasser, letzteres kann wohl nur aus der Säure $C_4 H_2 O_3$ abgeschieden sein. Bernsteinsaures Aethyloxyd und Methyloxyd würden nach D'ARCET's Ansicht per Aequival. nur 2 Vol. enthalten; ist aber die Säure $C_8 H_3 O_5$, dann ist auch hier, wie bei den andern Aetherarten, 1 Aeq. = 4 Vol.

Sonach wäre also die krystallisirte Bernsteinsäure $= C_8 H_3 O_5$, 3 HO, d. h. eine dreibasische Säure (obgleich sich freilich bis jetzt weder das dreibasische Silbersalz, noch ein Doppelsalz von Kali und Natron hat darstellen lassen). Die Bernsteinsäure bildet Salze $= C_8 H_3 O_5, MO, 2 HO$ (das saure Natronsalz, Kalisalz und Kalksalz), ferner $= C_8 H_3 O_5, 2 MO, HO$ (das Kalisalz, Natronsalz, Barytsalz, Kalksalz, Magnesiasalz, Bleisalz, Silbersalz, die Aetherarten), endlich $= C_8 H_3 O_5, 3 MO$ (ein basisches Bleisalz). Alle diese Salze können verschiedene Mengen Krystallwasser aufnehmen, die nicht immer ganz bei 100° entweichen, z. Th. auch, wie bei den fünfbasischen Bleisalzen $C_8 H_3 O_5, 3 PbO + 2 PbO$ durch Metalloxyd zersetzbar sind. — Bei 140° wird die Säure zu $C_8 H_3 O_5, 2 HO$, bei noch höherer Temperatur zu $C_8 H_3 O_5, HO$. Diese drei Säuren verhalten sich in mannichfacher Beziehung verschieden; doch gehen sie mit Wasser so leicht in die dreibasische Säure über, dass es nicht gelingt, ein- und zweibasische Salze zu bilden. Aus dem Aether, welcher Bleioxyd gelöst enthält, scheint sich ein zweibasisches Bleisalz abzuscheiden; einbasisch bernsteins. Aether ist das Zersetzungsproduct des Bernsteinäthers durch Kalium und das Bisuccinamid gehört in dieselbe Reihe.

Das aus dem Bernsteinäther erhaltene Succinamid ist die einzige

Digitized by Google

Verbindung, deren Zusammensetzung einfacher ist, wenn die wasserfreie Bernsteinsäure = $C_4 H_2 O_3$ angenommen wird, diese Verbindung ist dann = $C_4 H_2 O_2 + 2 NH_2$; verdoppeln wir diese Formel $C_8 H_8 O_4 N_2$, so können wir es ansehen als $C_8 H_3 O_4, NH_2 + NH_3$, d. i. als eine Verbindung von Bisuccinamid plus Ammonik, und diese Formel drückt genau die Zerlegungsart dieses Amids bei höherer Temperatur aus. Hierfür spricht auch das Verhalten des Succinamids gegen Platinchlorid; versetzt man eine kochende Lösung von Succinamid mit Platinchlorid, so krystallisirt beim Erkalten oder beim Eindampfen bei gelinder Wärme eine in gelben Octaëdern krystallisirte Verbindung, von der grössten Aehnlichkeit mit Platinsalmiak, dessen Zusammensetzung sie auch hat; das Salz enthält keinen Kohlenstoff, 40 p. c. Platin und 2,0 Wasserstoff. Bisuccinamid mit Platinchlorid auf dieselbe Weise wie Succinamid behandelt, giebt eine klare Lösung, welche selbst beim Eindampfen bis zur Syrupsconsistenz klar bleibt, sich klar in Wasser löst, beim Zusatz von Alkohol aber eine sehr geringe Spur Platinsalmiak fallen lässt, deren Menge höchst unbedeutend ist in Vergleich mit der aus Succinamid gebildeten. 1 Grm. Succinamid gab ziemlich genau 2 Grm. Platinsalmiak, was mit der Annahme übereinstimmt, dass 1 Aeq. Ammoniak = NH_3 in $C_8 H_8 O_4 N_2$ enthalten sei. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. XLIX. p.* 154—212.)

Cascara de Lingue u. *Cascara de Pingue*, von Bley.

Unter obigen Namen erhielt der Verf. über Hamburg zwei bis dato noch unbekannte Droguen aus Mexico, welche dort als sehr gerbstoffreiche Mittel gelten. Das erste ist eine Rinde, das zweite eine Wurzel.

Cascara de Lingue. Diese Rinde kommt in Bruchstücken von 1—3 Zoll Länge und ¼—1 Zoll Breite und einer Dicke von 2—3 Linien vor, sie ist theils mit einer Epidermis versehen, theils ohne solche, auf dieser finden sich an einzelnen Stellen weissgrüne Flechten. Die Farbe der Rinde erscheint auf der äussern Oberfläche, wo sie unbedeckt, d. h. ohne Flechten ist, graubraun, mit Flechtenbesatz aber weissgrau. Unter der Loupe erscheinen diese Flechten an einzelnen Stellen mit zimmtfarbenen Flecken durchzogen. Die äussere Rinde ist ungleich und rissig, erscheint unter der Loupe wie die Rinde aus grobgeschrotenem Korne gebackenen Brotes. Diese obere Borke hat etwa die Stärke eines mittelmässig starken Schreibpapiers. Unter derselben findet sich ein rothbraunes Häutchen, etwa halb so dick, als die obere Borke, dasselbe ist hier und da mit warzigen Erhabenheiten besetzt. Unter diesen liegt der eigentliche Kern der Rinde, von der Farbe und dem Ansehen der Königschinarinde; sie ist, wie diese, nur wenig röhrenförmig, von rauhem, nicht splittrigem Bruche. Sie besitzt einen einigermaassen chinarindenähnlichen Geruch, und ei-

Digitized by

nen adstringirenden, etwas schleimigen, durchaus nicht bittern Geschmack. Das Pulver gleicht dem der Königschinarinde. Angezündet giebt sie einen die Augen schwach reizenden Rauch, hinterlässt eine etwas glänzende Kohle, endlich eine zarte weisse Asche, circa 6 p. c. der Rinde, welche schwach alkalisch schmeckt und nach der chemischen Prüfung eine Zusammensetzung zeigt aus: Chlorkalium, schwefelsaurem Kalk, Spur von kohlensaurem Talk und kohlensaurem Kali.

Eine Unze des gröblichen Rindenpulvers ward mit zwölf Unzen destillirtem Wasser auf vier eingekocht. Diese Abkochung besass eine weinrothe Farbe, keinen Geruch, aber einen stark adstringirenden Geschmack.

Lakmus wird ein wenig geröthet, Silbersalz weiss gefallt, Barytsalz blieb fast ungetrübt, oxalsaures Kali getrübt, mit Quecksilberchlorid einen starken Niederschlag, mit salpetersaurem Blei ebenso, Goldchlorid nahm eine dunkelblaue schwarze Färbung an, Eisenchlorid gab einen schwarzblauen starken Niederschlag, Hausenblasenlösung sehr häufigen Niederschlag, Gallustinctur keine Trübung, Jodtinctur violettblauen Niederschlag. Die Abkockung gab abgedunstet ein chinabraunes Extract, welches zum Theil von Alkohol aufgenommen ward, der nach dem Abdunsten eine geringe Menge eines hellbraunen Harzes zurückliess, welches etwas kratzend, nur wenig adstringirend schmeckte, im Feuer schmolz, unter etwas reizendem Rauche verkohlte und wenig einer wollglänzenden Kohle gab. Der von Alkohol unaufgelöst bleibende Theil des wässrigen Extractes bestand aus Gerbstoff und Gummi, mit Spuren von Salzen, auch Amylum, von dem eine Unze Rinde 28 Gran lieferte. Gummi und Gerbstoff wurden auf die Weise getrennt, dass man den Gerbstoff mittels wässrigen Weingeistes auszog, der das Gummi zurückliess. Das Gummi ward dann mit kaltem Wasser geschüttelt, wobei es sich löste, während das Amylum theils zurückblieb, theils aus der verdünnten Lösung sich noch abschied, die Menge des Gerbstoffs, dem jedoch noch Spuren von Salzen und von Gummi, so wie Amylum anhängen, betrug annähernd 55,0 Gran.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs ward noch ein anderer Versuch unternommen. 1 Unze der Rinde ward mit destillirtem Wasser so lange ausgekocht, als er noch an das Wasser abgab, die Flüssigkeit auf 4 Unzen eingedampft, das Decoct schnell durch trocknes Papier geseiht und mit essigsaurer Eisensolution versetzt, so lange dasselbe noch einen Niederschlag gab. Der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ein gleich grosses und eben so viel wiegendes Filter zur Gewichtsbestimmung bei Seite gelegt, der Niederschlag mit angesäuertem Wasser ausgewaschen und mit sammt dem Filter getrocknet und derselben Temperatur auch das andere Filter ausgesetzt. Nach vollkommenem Austrocknen fanden sich 108 Gran gerbsaures Eisen. Unter gleichen Umständen erhielt man aus 1 Unze Eichenrinde 98 Gran, aus Galläpfeln 251 Gran, aus Ratanhia 104,5 Gran.

Digitized by Google

Die rückständige Rinde vom wässrigen Auszuge gab an Alkohol, mit welchem sie digerirt wurde, 9,0 Gran eines rothbraunen Extracts ab von fettigem, zusammenziehendem zugleich etwas bitterm und kratzendem Geschmack. Im Feuer schmolz das Extract, brannte mit Flamme, gab zum Husten reizende, fettig riechende Dämpfe, blähete nicht auf. Wasser nahm daraus noch 4,0 Gran gerbstoffhaltiges Extract auf. Die rückbleibenden 5,0 Gran verhielten sich als Weichharz von sehr kratzendem Geschmack, vielleicht saponinhaltig?

Aether nahm aus dem Rückstande der Rinde eine Spur gelber fettiger Substanz auf.

Cascara de Pingue. Die Substanz, welche nach Professor Martius' Aeusserung wahrscheinlich Bruchstücke einer Wurzel ist, vielleicht einer Curcuma, erscheint in ungleichen Bruchstücken von ½ — 1¼ Zoll Länge, ¼—1 Zoll Breite, 4—6 Linien Dicke, von graugelblicher Farbe, nur an einzelnen Stellen ins Grünliche neigend. Eine Epidermis ist nur an wenigen Stellen wahrzunehmen, ihre Farbe ist grünlichgelb, hin und wieder schwärzlich punktirt. Die Oberfläche ist ungleich rissig und warzig, Bruch ungleich, nicht faserig. Geruch ist nicht zu bemerken. Der Geschmack etwas schleimig und stark zusammenziehend, das Pulver ist gelbgrau. Angebrannt riecht sie wie frisch gebrannte Eicheln. Die erhaltene Asche ist weiss, besitzt einen etwas salzigen, dabei erdigen Geschmack. Die Menge der Asche beträgt 6,5 Gr. Diese Asche enthält: wenig kohlensaure Talkerde, wenig kohlensauren Kalk, viel Chlorkalium und schwefelsaures Kali.

Die Abkochung von derselben Concentration, wie vorhin, verhielt sich folgendermaassen: Farbe weinroth, doch mehr bräunlich, Geruch nicht wahrnehmbar, Geschmack adstringirend, Lakmus wurde stark geröthet. Silbersalze gaben grauen Niederschlag, Barytsalze stark grauen Niederschlag, oxalsaures Ammoniak Trübung, Kalkwasser stark schmutzigweissen Niederschlag, Eisenchlorid grünlichgrauen Niederschlag, Quecksilberchlorid fast keine Trübung, Bleisalpeter schmutzig graugelben flockigen Niederschlag, Hausenblasenlösung starken Niederschlag, Gallustinctur starke Trübung, Jodtinctur hellvioletten Niederschlag.

Aus der Abkochung erhielt man nach dem Abdampfen ein dunkelbraunes Extract, von sehr stark adstringirendem Geschmack. Alkohol nahm daraus eine kleine Menge hellbraunen Harzes auf, welches sich wie das später zu erwähnende Harz verhielt. Aus dem wässrigen Extracte ward erhalten: Gummi, Gerbstoff, Amylon, dessen Menge 24 Gran auf die Unze der Wurzel betrug, und salzsaurer Kalk, so wie Chlorkalium und schwefelsaures Kali, von diesem jedoch nur Spuren. Die Menge des gerbsauren Eisens betrug aus einer Unze der Pflanzensubstanz 153,0 Gran.

Die Extraction mittels Alkohols gab ein grünlich braunes Extract 140 Gran an Gewicht, von harzigem, zusammenziehendem Geschmack. Ueber die Flamme gehalten, schmolz dasselbe, floss dünn, brannte mit Flamme, blähte etwas auf. Das zurückbleibende Harz

Digitized by Google

war hellgelb gefärbt, von fester Consistenz, reagirt sauer, in Aether zum Theil löslich.

Aether nahm aus dem zurückbleibenden Pflanzenstoffe ein wenig gelbes Harz auf. (*Arch. der Pharm. XXXVII. p.* 87—92.)

Kleinere Mittheilungen.

Trithionsaures Ammoniak. Das Ammoniaksalz der Säure von Langlois ist es nach Rose, welches sich bildet, wenn man das wasserfreie, zweifach schwefligsaure Ammoniak von Rose in Wasser auflöst, oder wenn man die Auflösung von wasserfreiem schwefelsaurem Ammoniak mit Salzsäure kocht oder mit concentrirter Schwefelsäure — wobei Schwefel abgeschieden u. schweflige Säure entwickelt wird. Beide Lösungen geben, wie unterschwefligs. Ammoniak, mit salpeters. Silber einen weissen, schwarz werdenden Niederschlag, mit salpeters. Quecksilberoxyd einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, mit schwefels. Kupfer in der Kälte Nichts, in der Hitze einen schwarzen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid entsteht bei Ueberschuss der Lösung ein schwarzer Niederschlag, bei Ueberschuss des Quecksilberchlorids ein weisser. Da in beiden Fällen neben trithions. Ammoniak auch schwefels. Ammoniak entsteht, so werden die Lösungen auch durch Chlorbaryum gefällt. — Auch bei Behandlung von Chlorschwefel und seinen Verbindungen mit gewissen Chloriden, z. B. Zinnchlorid, mit Wasser scheinen trithionsaure Verbindungen zu entstehen. (Pogg. *Annal. LXI. p.* 397—400.)

Feuererscheinung des Chromoxydhydrats. Wird Chromoxydhydrat nach Krüger unter Luftzutritt über der Weingeistlampe erhitzt, so zeigt es das Erglühen schon bei schwacher Rothglühhitze. Erhitzt man es in Kohlensäure, oder auch nach H. Rose in Wasserstoffgas, so tritt die Erscheinung auch ein, aber erst bei höherer Temperatur. Ein Beweis, dass die Bildung von Chromsuperoxyd zu Entstehung der Feuererscheinung nicht absolut nothwendig ist. (Pogg. *Annal. LXI. p.* 407.)

Analyse des Bitterwassers von Friedrichshall, von Creuzburg. Die klare, ausserordentlich haltbare, kalte Salzssoole von Friedrichshall bei Hildburghausen ist bekanntlich sehr reich an Glaubersalz und Bittersalz. Man beginnt daher jetzt, dieselbe als Bitterwasser zu versenden. Die folgende Analyse zeigt, dass sie mit Recht auf diesen Namen Anspruch machen kann. Sie enthält nämlich in 16 Unzen: 65,956 Gr. schwefels. Natron, 35,522 schwefels. Magnesia, 69,899 Chlornatrium, 37,634 Chlormagnesium, 0,861 Chlorkalium, 0,041 Manganchlorür, 0,637 Chloraluminium, 1,859 schwefels. Kalk, 2,470 kohlens. Kalk, 0,745 kohlens. Magnesia, 0,023 kohlens. Manganoxydul, 0,161 Jodnatrium, eine Spur Brommagnesium, 0,652 Kieselerde 0,716 quellsaure Salze, 0,350 organische Substanz. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXI. p.* 182—185.)

Einige neue Verbindungen der Benzoylreihe, von Laurent. Der Sulfobenzoylwasserstoff (*sulfure de benzène*) $C_{14}H_6S_2$ giebt in der Hitze zwei krystallisirbare Körper: Stilbin = $C_{28}H_{12}$ u. Sulf-

Digitized by Google

essal C_{26} H_9 S, daneben Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff. Das Sulfessal, welches der Verf. von dem hypothetischen Essen = C_{26} H_{10} ableitet, giebt mit Brom C_{26} H_7 Br_2 S, mit Salpetersäure C_{26} H_7 (N_2 O_8) S. — Hydrobenzamid (*azoture de benzène*) C_{14} H_6 N giebt in der Hitze Ammoniak, ein sehr flüchtiges Oel, und Lophyl = C_{42} H_{16} N_2, welches in Nadeln krystallisirt und durch Salpetersäure in Nihilophyl = C_{42} H_{13} (N_3 O_{12}) N_2 übergeht. — Sulfazobenzoylwasserstoff (*sulfazoture de benzène*) giebt in der Hitze Stilbin, Sulfessal, Lophyl, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, ein öliges Product, und einen noch nicht untersuchten, auch beim Hydrobenzamid auftretenden krystall. Körper. — Benzoilazotid giebt in der Hitze Lophyl und einige andere Producte. — Wenn man das rohe Product vor der Einwirkung des Schwefelammoniums auf Benzoylwasserstoff erhitzt, so erhält man ausser allen erwähnten Körpern noch 2 neue; das in schönen Octaëdern krystallisirende Picryl = C_{42} H_{14} O_4 N, welches mit Brom C_{42} H_{14} O_4 N Br, mit Chlor C_{42} H_{14} O_4 N Cl und C_{42} H_{13} O_4 N Cl_2, mit Salpetersäure C_{42} H_{11} (N_2 O_{12}) N giebt — und das dem Lophyl hartnäckig anhängende Amaryl = C_{42} H_{19} N_2 O_8, welches bei weiterer Erhitzung erst unter Wasserverlust zu C_{42} H_{17} N_2 O_6 und weiterhin, indem es auch Stickstoffoxyd abgiebt, zu C_{42} H_{16} N_2 O_2 wird. (*Comptes rendus T. XVIII. p.* 187—189.)

Analyse des Silbersuperoxyds von Wallquist. Der Verf. hat das Silbersuperoxyd nach Ritter durch Einwirkung einer starken galvanischen Batterie auf salpeters. Silberlösung dargestellt, wobei es sich am positiven Poldraht um so deutlicher krystallinisch absetzt, je langsamer diess geschieht. Er bediente sich dazu eines hufeisenförmig gebognen Rohrs, in dessen Schenkel die Poldrähte durch Pfröpfe wasserdicht eintraten, und dessen nach oben gekehrte Krümmung eine Oeffnung zum Entweichen des gleichzeitig entwickelten Sauerstoffgases und zum Eingiessen der, möglichst concentrirten, Silberlösung hatte. Das Superoxyd löst sich leicht vom Drahte ab; es krystallisirt in Octaëdern, ist schwarzgrau, spröde, bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser nicht zersetzbar, in Sauerstoffsäure unter Sauerstoff-, in Salzsäure unter Chlorentwicklung löslich; mit Schwefel und Phosphor gemengt detonirt es beim Schlage. Beim Erhitzen in einer Glaskugel verliert es 12,77 p. c. Sauerstoff; die Formel Ag O_2 fordert 12,89. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXI. p.* 179—182.)

Sparadrap von Prestat. Folgendes Klebpflaster soll nie rissig werden und durchaus keine Reizung der Haut erzeugen (?). 400 Gran *Empl. Diachyl. gumm.*, 50 Gr. weisses Pech und 38 Gr. venet. Terpenthin werden bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen, dann 12 Gr. *Gummi Ammon.* u. 12 Gr. *Mastix* hineingerührt und die Masse auf Leinwand gestrichen. Im Winter thut man gut, 10 Gr. Terpenthin mehr zu nehmen und ausserdem 12 Gr. Mandelöl zuzusetzen. (*Gaz. des hopit. T. VI. No.* 35.)

Extr. Cantharid. aceticum. Das durch Aether bereitete Cantharidenextract hat die Unannehmlichkeit, beim Stehen das Cantharidin krystallinisch abzuscheiden. Die Anwendung der Essigsäure — welche schon in Deutschland zu Bereitung einer Cantharidentinctur empfohlen wurde — vermeidet diesen Uebelstand. Man soll also 4 Gr. Canthariden mit 1 Gr. conc. Holzessig und 16 Gr. Alkohol von 85° im Wasserbade bei 40—50° C einige Zeit digeriren,

Digitized by Google

coliren, auspressen, den Weingeist abdestilliren und den Rückstand zur Butterconsistenz abrauchen. Das erhaltene Extract wird am besten auf Papier gestrichen angewendet und hält sich lange in unveränderter Kraft. (*Gaz. des hopit. T. VI. No.* 34.)

Chroms. Chromoxyd ist nach Krüger als Hydrat des Chromsuperoxyds zu betrachten. Es verliert, nachdem es im Wasserbade von aller Feuchtigkeit befreit ist, noch bis 110° und darüber viel Wasser und hinterlässt endlich wasserfreies schwarzes Chromsuperoxyd, welches an der Luft erhitzt unter Erglühen Sauerstoff abgiebt. Mit Schwefelsäure und Kochsalz erhitzt giebt es nur Chlor. Wäscht man den durch Vermischen von schwefels. Chromoxyd, saurem chroms. Kali und Ammoniak erhaltenen braunen Niederschlag mehrere Wochen lang mit Wasser, so läuft die Flüssigkeit immer gelb durch und zuletzt bleibt reines Chromoxydhydrat auf dem Filter. Durch Kochen mit Kali zerlegt sich der Niederschlag schnell in chroms. Kali u. Chromoxydhydrat. (Pogg. *Ann. LXI. p.* 406.)

Righini's *Boli strumales* (*Bols antigoitreux*) bestehen aus 16 Gr. gereinigter Hirschhornkohle, 8 Gr. *G. arab.*, 3 Gr. Jodkalium, 1 Gr. Zimmt und Orangenschalensyrup q. s.; daraus 30 Bissen zu machen, welche in *Lycopod.* gewälzt werden. (*Gaz. des hopit. T. VI. No.* 35.)

Wasserstoffbichlorid. Wenn nach Millon künstlich erkältete Salzsäure mit Bleihyperoxyd behandelt wird, so bildet sich Chlorblei, aber es entwickelt sich kein Chlor, sondern es entsteht ein dunkelgelbes, beim Stehen fortwährend Chlor entwickelndes Liquidum, welches bei Behandlung mit Quecksilber Calomel und Salzsäure giebt. (*Journ. d. Pharm.* 1843. p. 301.)

Käufliches Uranoxyd, welches sich zur Feuermalerei völlig unbrauchbar erwies, war nach Köhnke's Untersuchung nur ein Gemenge von unreinem Uranoxyd-Kali u. chroms. Bleioxyd. (*Arch. d. Ph. XXXVI. p.* 31.)

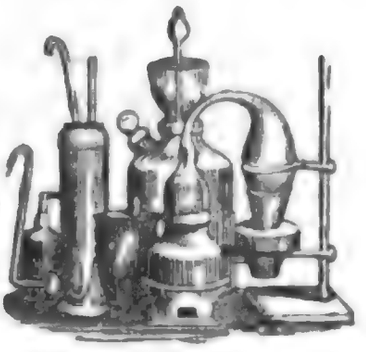
Aqua amygdal. amar. concentr. bereitet Veling so, dass er 12 Civilpfund Mandeln auf einmal auspresst, die Kuchen wieder zerstösst, durch ein Pferdepulversieb schlägt, mit der gehörigen Menge Weingeist und hinreichendem Wasser zu einem dünnen Brei auflöst, diesen in einem leinenen Sacke auf den durchlöcherten Doppelboden einer Destillirblase bringt (und zwar so, dass die Enden des Bindfadens, mit dem der Sack zugebunden ist, nach aussen um den Helm geführt werden, um das Auslaufen zu vermeiden), darauf in den noch freien Raum der Blase die gehörige Menge Wasser bringt und nun so lange destillirt, als das Destillat noch riecht. Das Destillat, gewöhnlich das Doppelte der vorgeschriebenen Menge betragend, wird in die Blase zurückgebracht und die erforderliche Menge übergezogen. Hat die Blase keinen Siebboden, so hänge man den Sack möglichst frei in der Blase auf und umgebe ihn mit etwas Stroh. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 32—33).

Unguent. Tartari stibiati. Veling empfiehlt, sich das lange Reiben des Brechweinsteins dadurch zu ersparen, dass man ihn in gelinder Wärme zerfallen lässt. Das entwichene Krystallwasser kann man durch eine entsprechende Menge Fett ersetzen. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 40.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



22. Mai 1844. № 22.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Oxyde des Kobalts und einige Verbindungen derselben, von W. Beetz. — Ueber Erkennung des Lithions bei Gegenwart von Natron durch das Löthrohr, von W. Stein. — Verhalten der Zuckerarten gegen einige Reagentien, nach Baumann. — Ueber die Zusammensetzung der Steinnüsse, von Dr. C. H. Schultz.

KL. MITTH. Hippursäure und Essigsäure im Menschenharn. — Mellon und Mellonkalium. — Taubeneiereiweiss. — Quillay-Rinde. — *Extractum Taraxaci*. — Thongeschirr mit bleifreier Glasur.

Ueber die Oxyde des Kobalts und einige Verbindungen derselben, von W. Beetz.

Der Verf. bedient sich im Folgenden der von Winkelblech für die Oxyde des Kobalts eingeführten Benennungen, obgleich er die Analogie des Kobalts mit dem Eisen nicht vollkommen passend fand. Zu Darstellung vieler Präparate bediente er sich eines bei Gelegenheit der nächsten Kupfertafel zu beschreibenden Apparats für das Auswaschen von Niederschlägen unter Ausschluss der atmosphär. Luft.

Kobaltoxydul ist leicht durch Glühen des Hydrats und der kohlens. Salze unter Luftausschluss als olivengrünes Pulver darzustellen. Durch Reduction mit trocknem Wasserstoffgas unter Anwendung der von Magnus angegebenen Vorsichtsregel fand der Verf. darin 78,41—78,25 p. c. Kobalt; CoO fordert 78,68 p. c.

Kobaltoxydulhydrat erscheint bei Fällung von Kobaltsalzen durch Alkalien, wenn die Lösungen luftfrei und kalt sind, stets zuerst als blauer, später als rosenrother Niederschlag; der blaue ist ein basisches Salz, der rothe das wahre Hydrat; er wird beim Trocknen durch geringe Oxydation bräunlich, doch ist diese Oxydation so unbedeutend, dass man die Darstellung ohne grossen Fehler auch an der Luft vornehmen kann. Der Verf. bestimmte in einem Kugelrohr erst durch Erhitzen für sich das Wasser, dann durch Wasserstoffgas

Digitized by

den Sauerstoffgehalt; er fand 63,47 Co und 19,29 HO; CoO, HO fordert 63,45 Co und 19,36 HO.

Bei Anwendung ganz luftfreier Kobaltlösungen und luftfreien Aetzammoniaks in einer Wasserstoffgasatmosphäre erhält man einen rein blauen Niederschlag, in dem sich, wenn er sofort untersucht wird, noch Reste der Säure finden, die aber bei längerer Digestion mit dem Fällungsmittel auch bei völligem Luftausschluss in das rosenrothe Hydrat übergeht. Findet Luftzutritt Statt, so werden die Niederschläge violett oder grasgrün (mit Ammoniak), sie entwickeln dann mit Salzsäure Chlor zum Beweis einer höhern Oxydation. Obgleich Winkelblech für den grasgrün gewordnen Niederschlag mit Ammoniak aus salpetersaurer Silberlösung die Formel $CoO, NO_5 + 5\,CoO, HO$ giebt, so ist diess doch nur Zufall, da man es hier nur mit Uebergängen zu thun hat; beim oxals. und kohlens. Kobaltoxydul gilt dasselbe. Welches die in den veränderten Niederschlägen enthaltene höhere Oxydationsstufe ist, wird sich weiter unten ergeben.

Kobaltoxydoxydule: 1. $Co_6 O_7$; entsteht als schwarzes Pulver beim Glühen von metall. Kobalt, reinen oder kohlens. Kobaltoxydul an der Luft, ferner durch Glühen von Kobaltchlorür an der Luft; es enthält in jedem Falle 75,77—76,6 p. c. Kobalt (Rechnung 75,98). Diese Verbindung ist sehr stabil, verändert sich nicht durch Kochen mit Salpetersäure, Schwefelsäure, durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien, beim Schmelzen mit Aetzkali wird die aus dem Chlorür dargestellte Verbindung in Salzsäure leichlöslich, aber ohne Veränderung der Zusammensetzung. Man benutzt dieses constante Oxyd, welches allemal erhalten wird, wenn man den aus Kobaltlösungen durch Aetzkali erhaltenen Niederschlag an der Luft glüht, bis er sein Gewicht nicht mehr verändert, am besten zur Bestimmung des Kobalts. Früher brachte man den geglühten Niederschlag als Kobaltoxydul in Rechnung, was aber unrichtig ist.

2. $Co_3 O_4$; wird durch Erhitzen des Oxyds oder Oxydhydrats erhalten; aus Oxydulverbindung entsteht stets nur $Co_6 O_7$. Der Verf. fand in dieser ebenfalls schwarzen Verbindung wie Hess 73,23 Co (Rechnung 73,46). Die falsche Ansicht Winkelblech's von der Natur des oben erwähnten Niederschlags hat ihren Grund zum Theil darin, dass W. den durch Glühen des durch die Salpetersäure gebildeten Kobaltoxyds erhaltnen Rückstand als Kobaltoxydul berechnete, während er nur $Co_3 O_4$ oder $Co_6 O_7$ sein konnte.

Kobaltoxyd entsteht durch Erhitzung von salpetersaurem Kobaltoxydul, hält bei zu gelinder Hitze Salpetersäure zurück, u. geht bei zu starker zum Theil in Oxydul über. Rein enthält es 70,68 Co ($Co_2 O_3$ = 71,10 Co).

Kobaltoxydhydrat wird durch Fällung von Oxydulsalzen mit chlorichts. Alkalien, oder durch Fällung mit Alkalien und nachherige Behandlung mit Chlor als dunkelbraunes, beim Trocknen fast schwarz werdendes Pulver erhalten. Nach Hess enthält es 2, nach Winkelblech 3 At. Wasser. Den Verf. gaben 2 mit gleicher Vorsicht angestellte Analysen eines auf gleiche Art dargestellten Präparats einmal 76,41

Digitized by Google

$Co_2 O_3$ und 23,77 HO, das andremal 82,81 $Co_2 O_3$ und 17,00 HO; die erste Analyse entspricht 3, die zweite 2 At. Wasser.

Kobaltoxdsalze. Nur die Essigsäure löst das Hydrat auf, ohne es zu reduciren, denn kaustische oder kohlensaure Alkalien bringen in der Lösung einen braunen Niederschlag hervor. Das Kobaltoxydacetat kann auf keine Weise zur Trockniss gebracht werden, ohne sich entweder zu zersetzen oder reducirt zu werden. Im Wasserbade bis zur Trockniss verdunstet, behielt der Rückstand seine braune Farbe, und legte sich mit Glasglanz an die Schale, bei abermaligem Auflösen aber bildete sich eine rothe Lösung, die durch Kali blau gefällt wurde, folglich ein Oxydulsalz enthielt, und ein brauner Niederschlag blieb zurück. Bei diesen Versuchen wurde der Zutritt des Lichtes so viel als möglich abgehalten. Versuche im Vacuum, mit derselben Vorsicht angestellt, ergaben ganz dieselben Resultate. Durch Kochen wird die Lösung des Oxydhydrats in Essigsäure sogleich zersetzt, indem sich wieder das Hydrat abscheidet und die Flüssigkeit entfärbt wird.

Wenn das Hydrat mit einer starken Säure, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure übergossen wird, so löst es sich sehr langsam auf, gewöhnlich ohne dass man eine Gasentwicklung wahrnimmt. In einer solchen Lösung wird jedoch niemals durch kaustisches Kali ein brauner Niederschlag hervorgebracht, was doch geschehen müsste, wenn er ein Kobaltoxydsalz enthielte; die Fällung ist vielmehr blau, mit einem sehr schwachen Stich ins Grüne. Nur bei zwei Versuchen, einem mit Schwefelsäure und einem mit Salpetersäure, fand man nach einigen Tagen eine geringe Gasmenge entwickelt, die in reinem Sauerstoff bestand. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass das Oxyd reducirt wird, und der freiwerdende Sauerstoff von der Flüssigkeit absorbirt bleibt. Diese Ansicht findet darin eine Bestätigung, dass man den Sauerstoff durch Hineinleiten von Wasserstoffgas gänzlich verdrängen kann. Auch durch längeres Kochen kann man die Lösung ganz von Sauerstoff befreien. Wendet man hierzu eine Lösung von salpetersaurem Kobalt an, so muss man Sorge tragen, dass dieselbe an den Rändern nicht zur Trockniss kommt, wobei sie sich leicht wieder höher oxydiren kann.

Das Kobaltoxyd und die Oxydoxydule, auf trocknem Wege dargestellt, lösen sich nur sehr schwierig in Säuren. Die Chlorwasserstoffsäure kann durchaus keine der höheren Oxydationsstufen des Kobalts auflösen, ohne sie unter Chlorentwicklung zu reduciren. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man durch sie schon findet, wenn ein Oxydul oder Oxydulhydrat die geringste Menge überschüssigen Sauerstoffs enthält. Winkelblech scheint deshalb die Reduction als nicht stattfindend angenommen zu haben, weil, wennn man Oxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure löst, die Lösung durch Kali schmutzig gefällt wird. Dies beruht aber auf der Anwesenheit des in der Flüssigkeit absorbirten Chlors; wird diess durch Auskochen oder Hindurchleiten von Wasserstoffgas entfernt, so entsteht durch Kali ein rosenrother Niederschlag.

Digitized by

Eine Kobaltsolution scheint, unter denselben Umständen wie eine Eisenlösung, keinen Alaun zu bilden. Schwefelkobalt und Schwefeleisen wurden, mit einander gemischt, mit Salpetersäure übergossen und an einem mässig warmen Orte dem Zutritt der Luft ausgesetzt, die in einem chemischen Laboratorium immer Ammoniakdämpfe enthält. Auf diese Weise konnte sich das schwefelsaure Eisen und Kobaltsalz im Momente seiner Bildung mit dem Ammoniak verbinden. Nach längerer Zeit fanden sich in der Lösung schöne Krystalle, von denen die einen grosse Octaëder von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak, die andern rechtwinklige Säulen aus dem zwei- und eingliedrigen Systeme waren, und aus schwefelsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak bestanden. Es ist nie gelungen, diess Salz zur Analyse zu erhalten; denn es verwandelte sich immer, wenn man es umkrystallisiren wollte, in das bekannte Kobaltoxydul-Ammoniaksulphat.

Kobaltsäure. Eine ammoniaksalzhaltige mit Aetzammoniak übersättigte Kobaltlösung wird bekanntlich an der Luft rothbraun; dieselbe Lösung entsteht durch Uebergiessen von Kobaltsalzen mit Ammoniak. Gmelin und Dingler nahmen darin Kobaltsäure an. Winkelblech erklärte sich schon dagegen, ohne jedoch die bei Anwesenheit einer Base hier stattfindende Oxydation genügend zu erklären. Der Grund der Erscheinung liegt in der Fähigkeit des Kobaltoxyds sich mit Basen zu verbinden. Dass diess auf trocknem Wege möglich ist, hat schon Hess gezeigt, es bildet sich beim Schmelzen mit kaustischem Kali eine braune durchscheinende Masse, aus der aber das Kobaltoxyd sich ziemlich leicht wieder ausscheidet. In einer Lösung von kaustischem Kali ist sowohl Kobaltoxyd, als das Hydrat desselben völlig unlöslich, aber im *status nascenti* lässt sich eine Lösung bewirken. Digerirt man vollkommen reines Kobaltoxydulhydrat mit kaustischem Kali in einer Atmosphäre von Wasserstoff, so bleibt das Kali vollkommen farblos. War das Hydrat etwas höher oxydirt oder lässt man atmosphärische Luft hinzutreten, so färbt sich in kurzer Zeit das Kali intensiv blau. Man hat früher diese Lösung als eine Verbindung von Kali mit Kobaltoxydul angesehen. Ein directer Beweis für die Existenz des Kobaltoxyds in dieser Lösung ist, dass durch anhaltendes Kochen die Lösung einen braunen Niederschlag fallen lässt, was auch geschieht, wenn man das Kali durch Kohlensäure sättigt.

Wird nun das Oxydulhydrat an der Luft mit überschüssigem Kali gekocht, so löst sich zuerst Oxyd auf, die Lösung zersetzt sich aber durch längeres Kochen, das Oxydulhydrat mischt sich mit dem Oxydhydrat und färbt sich dadurch schmutzig. Bringt man etwas sauerstoffhaltige Kobaltlösung in eine Wasserstoffatmosphäre, fällt sie durch Kali und digerirt sie mit einem Ueberschuss des Fällungsmittels, so bildet sich eine blaue Lösung, und die anfangs etwas schmutzige Farbe des Niederschlags geht in eine reine rosenrothe über, indem alles im Niederschlage erhaltene Oxydkali gelöst wird, und der Niederschlag wird wieder schmutzig. Dies ist der Grund der Erscheinung, dass man einen etwas sauerstoffhaltigen Kobaltniederschlag, der sich ge-

Digitized by Google

wöhnlich bei Luftabschluss lange blau erhält, nicht in einer Wasserstoffatmosphäre waschen kann, ohne seine Farbe zu verändern. — Ganz derselbe Process tritt auch in der Kälte ein, wenn man Kobaltoxydhydrat, mit kaustischem Kali übergossen, lange Zeit der Luft ausgesetzt lässt. Das Kalikobaltoxyd, welches gebildet wird, zersetzt sich wiederum, und so geht der Niederschlag von oben her in einen braunen über. Bis auf diese Weise eine Portion Hydrat vollkommen verwandelt ist, vergehen mehrere Monate. — In dem so erhaltenen Kobaltoxydhydrat fand der Verf. 82,85—82,78 $Co_2 O_3$ u. 17,72—17,58 HO; also $Co_2 O_3$, 2 HO (82,19 $Co_2 O_3$, 17,81 HO).

Die Oxydation der durch Kali oder Ammoniak an der Luft dargestellten Niederschläge beruht ebenfalls auf einer solchen Praedisposition. Die stärkere Basis, das Kali, verwandelt die basischen Salze schnell in das Hydrat, so dass das Oxyd gar keinen oder doch nur wenig überschüssigen Sauerstoff aufnimmt. Bei der schwächeren Basis, dem Ammoniak, hingegen, geht diese Verwandlung so langsam vor sich, dass das Alkali unterdess eine höhere Oxydation praedisponirt und dann in die Verbindung mit eingeht. Die durch Ammoniak bei Luftzutritt erhaltenen grünen Niederschläge sind daher Gemische aus dem Oxydulhydrat und einer Verbindung des Oxyds mit Ammoniak. Sie verlieren durch Digestion mit Ammoniak jede Spur von Säure, enthalten dann aber Ammoniak. Erhitzt man einen solchen Niederschlag, so entwickelt er Wasser, Stickstoff und unzersetztes Ammoniak, während das Kobalt zum Theil reducirt wird, so dass es nachher pyrophorisch wirkt. Das Kobaltoxyd-Ammoniak tingirt sehr stark, denn gewöhnlich sieht man nicht das Geringste vom rosenrothen Hydrat. Wendet man aber eine sauerstoffhaltige Kobaltlösung an, die man mit Kali fällt, so bemerkt man gewöhnlich, dass die letztere Farbe vorherrscht. Der sich hier bildende Niederschlag enthält ebenfalls Kobaltoxyd und Kali, aber weniger vom letzteren, als die blaue Kali-Kobaltoxydlösung, denn durch Digestion mit überschüssigem Kali verwandelt es sich in diese und geht deshalb leicht in Kobaltoxydhydrat über.

Um sich nun eine bestimmte Verbindung zur analytischen Untersuchung zu verschaffen, übergoss der Verf. trockne Kobaltsalze mit kaustischem Ammoniak. Das Salz verwandelte sich in einen dunkelgrünen Niederschlag, und gab eine braune Lösung, die in dickeren Schichten fast undurchsichtig war, aber nach kurzem Stehen an der Luft die schöne rothe Farbe des Burgunder Weines annahm, im Maasse, als das freie Ammoniak zur Lösung verbraucht wurde, oder verdampfte. Ein neuer Zusatz von Ammoniak brachte die braune Farbe wieder hervor. Nachdem die Lösung längere Zeit der Luft oder einem Sauerstoffstrom ausgesetzt gewesen war, wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt. Hier verdampfte das freie Ammoniak, so dass die Flüssigkeit nachher vollkommen neutral reagirte. War zur Darstellung salpetersaures Kobaltoxydul angewandt, so zeigte sich hierbei das schon von Dingler und Winkelblech dargestellte krystallisirte Salz; andere Salze gaben niemals krystallinische Structur,

Digitized by Google

selbst wenn sie bis zur Trockniss verdunsteten. Lösungen, die auf die angegebene Art dargestellt worden waren, wurden beim Kochen vollkommen zersetzt, und schieden ein braunes Pulver ab, während die Flüssigkeit so gut wie farblos wurde, wenn sie nicht etwas unverändertes Oxydulsalz aufgelöst enthielt. Durch kaustisches Kali entstand darin sogleich ein brauner Niederschlag, der bei hinreichender Quantität des Fällungsmittels alles Kobalt aus der Lösung entfernt hatte, während die überstehende Flüssigkeit in der Kälte langsam, in der Wärme schneller farblos wurde.

Die Analysen konnten natürlich nur das relative Verhältniss des Kobaltoxyds zum Ammoniak und zur Säure angeben, ohne nachzuweisen, ob und wie viel Wasser in die Verbindung gehöre. In einen Glaskolben wurde kaustisches Kali gegeben, dann die zu untersuchende Flüssigkeit hineingegossen und der Kork schnell geschlossen. Dieser war von einer Röhre durchbohrt, welche nach einander mit zwei Apparaten verbunden war, wie sich deren Will und Varrentrapp bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts organischer Substanzen bedienen. Der erste Apparat enthielt nur so viel Salzsäure, als nöthig war, um die beiden, vom untern Ellipsoid ausgehenden Röhren zu sperren, der zweite wurde wie bei der organischen Analyse gefüllt. Der erste Apparat enthielt deshalb wenig Säure, weil er sich durch das, aus dem Kolben überdestillirende Wasser nachher mehr füllt. Der Kolben wurde nun allmälig erwärmt, so stark es geschehen konnte, ohne dass Salmiaknebel entwichen. War die Flüssigkeit endlich zum Kochen gekommen, so geschah die Ammoniakabsorption sehr leicht und vollständig. Der braune Niederschlag wurde dann gewaschen, geglüht, und als Kobaltoxydoxydul in Rechnung gebracht. Die Bestimmung der Säure geschah aus der abfiltrirten Flüssigkeit, die des Ammoniaks durch Chlorplatin als Platin, ganz wie bei der von Will und Varrentrapp vorgeschlagenen Methode. Drei zu verschiedenen Malen aus schwefelsaurem Kobaltoxydul auf die oben angegebene Weise dargestellte, schön rothe Lösungen gaben folgende Resultate:

Co_2O_3	23,67	24,12	24,22	1	23,86
SO_3	46,69	45,67	46,80	4	46,07
NH_4O	29,64	30,21	28,98	4	30,07
	100,00	100,00	100,00		100,00

Zur Analyse des salpetersauren Salzes wandte B. die krystallisirte Substanz aus dem Grunde nicht an, dass sie beim Auflösen immer Kobaltoxydhydrat zurücklässt. Der Versuch wurde deshalb auch mit einer über Schwefelsäure abgedampften Lösung angestellt, und unterschied sich nur dadurch vom vorigen, dass statt des kaustischen Kalis kaustischer Baryt zur Fällung angewandt wurde. Das gefällte Kobaltoxydhydrat muss dann aber sehr schnell gewaschen werden, damit sich nicht kohlensaurer Baryt durch den Luftzutritt bilde und mit dem Niederschlade menge. Am besten übergiesst man denselben im Kolben einige Male mit warmem Wasser, schliesst das Gefäss, lässt absetzen und decantirt, worauf man den Niederschlag auf das Fil-

Digitized by Google

trum bringt. In der Lösung wird der freie kaustische Baryt durch Kohlensäure gefällt, und in der gelöst bleibenden Flüssigkeit der Baryt durch Schwefelsäure gefällt, und daraus der Salpetersäuregehalt berechnet.

Co_2O_3	20,37	1	20,54
NO_5	52,89	4	53,58
NH_4O	26,74	4	25,88
	100,00		100,00

Es ergiebt sich also, dass die Säure gerade hinreicht, um das Ammoniakoxyd zu sättigen, so dass die Verbindungen also aus Ammoniaksalzen mit Kobaltoxydhydrat bestehen, worin dann das Kobaltoxyd die Rolle der Säure spielen muss.

Vermischt man die Lösung mit einer grösseren Menge eines Ammoniumoxydsalzes, so bleibt das Kobaltoxyd darin so aufgelöst, dass er durch Kochen nicht abgeschieden werden kann. Durch diese Eigenschaft erklären sich wohl die Abweichungen in den Angaben, welche verschiedene Chemiker über diese Lösungen gemacht haben. Nach hinreichendem Zusatz von Ammoniaksalz giebt auch kaustisches Kali, selbst bei fortgesetztem Kochen, keinen Niederschlag, wenn es nicht in sehr grosser Menge zugesetzt worden ist. Das Kali wird dann nämlich nur verbraucht, um das überschüssige Ammoniumoxydsalz zu zersetzen, sobald aber diese Zersetzung vollkommen eingetreten ist, bildet sich ein brauner Niederschlag bei weiterem Zusatz von Kali. Das Kalisalz, welches im Anfang des Processes entsteht, geht nicht in die Verbindung ein, so dass sich eine Verbindung von Kobaltoxyd mit einem Kalisalz bildet, man kann vielmehr sehr gut die fortschreitende Zersetzung beobachten. Zuerst nämlich bildet sich das Kalisalz, das bei längerem Stehen aus der rothen Lösung farblos krystallisirt; bei weiterem vorsichtigen Zusatz von kaustischem Kali und gelindem Erwärmen fängt die Lösung an sich violett und endlich blau zu färben. Die so entstandene blaue Flüssigkeit ist wieder das oben erwähnte Kalikobaltoxyd, denn durch längeres Kochen oder Hindurchleiten von Kohlensäure scheidet sich daraus wieder braunes Kobaltoxydhydrat ab.

Die durch Ammoniak eingeleitete Oxydation der Kobaltoxydsalze ist ungemein beständig, selbst bei langem Erhitzen verlieren die Lösungen keinen Sauerstoff. Wenn man sie zur Trockniss verdampft und das das darin löslich Bleibende wieder auflöst, so enthält diess noch immer Kobaltoxyd. Die Reduction geschieht auch durch Glühen nur schwer vollständig; so lange noch eine Spur von Ammoniaksalz in der Substanz ist, giebt sie mit Kali keinen rein rothen Niederschlag. Wenn man daher aus einer Lösung, die man durch Ammoniak von darin enthaltenem Eisen etc. befreit hat, alles Oxyd vollkommen entfernen will, so ist es bei grösseren Mengen immer am zweckmässigsten, die erhitzte Masse aufzulösen, mit kaustischem Kali zu kochen, auszuwaschen und wieder in Salzsäure unter Erhitzen aufzulösen, wodurch die Reduction ziemlich schnell vollendet wird.

Digitized by Google

Kohlensaures Kobaltoxydul existirt in 3 verschiedenen Zusammensetzungen; die erste, auch von Setterberg und Winkelblech erhaltne Form = $5\,CoO + 2\,CO_2 + 4\,HO$ erhält man unter verschiedenen Umständen mit rother oder blauer Farbe.

a) Kohlensaure Alkalien geben in Kobaltoxydullösungen in der Kälte einen rosenrothen, in der Wärme einen blauen oder violetten Niederschlag, der erste wird beim Waschen leicht etwas violett, aber ohne Zersetzung.

b) Der vorige Niederschlag, in Wasser suspendirt und mit Kohlensäuregas behandelt, löst sich mit rosenrother Farbe auf, durch wenig Aetzkali fällt er wieder rosenroth nieder, durch mehr Kali wird ein blaues basisches Salz gefällt, das sich später in rosenrothes Hydrat verändert. Durch Kochen der kohlensauren Lösung fällt rosenrothes Salz nieder.

c) Kohlens. Ammoniak giebt in Kobaltoxydullösungen einen rosenrothen im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslichen, aber aus dieser Lösung durch Kochen wieder niederfallenden Niederschlag.

d) Doppeltkohlensaure Alkalien geben mit Kobaltlösungen einen rothen Niederschlag (s. weiterhin); aus der davon abfiltrirten Lösung fällt beim Kochen wieder unser Salz nieder.

Die Analysen mit allen 4 Salzen gaben Resultate, welche mit Setterberg und Winkelblech übereinstimmen:

	a.		b.		c.		d.		
CoO	70,03	69,63	69,67	70,57	70,05	69,90	70,27	5	70,04
CO_2	16,02	16,44	16,29	16,41	16,93	16,40	16,51	2	16,52
HO	13,43	13,81	13,23	13,02	13,72	13,20	13,21	4	13,44
	99,48	99,81	99,19	100,00	100,70	99,50	99,99		100,00

Der durch doppelkohlensaures Natron entstehende Niederschlag ist schwer rein zu erhalten, weil er sich leicht mit dem vorigen Salze mengt, und weil er nicht in der Wasserstoffgasatmosphäre dargestellt werden kann, da das Wasserstoffgas Kohlensäure aus dem Bicarbonat austreibt. Bei längerer Berührung mit Wasser, besonders in der Wärme, geht er in das vorige Salz über. Der Verf. fand darin:

CoO	62,57	62,67	62,45	4	62,78
CO_2	18,77	18,60	18,80	2	18,40
HO	18,46	18,73	18,75	5	18,82
	99,80	100,00	100,00		100,00

Fällt man kochende Kobaltlösungen mit kochendem kohlensauren Natron im Ueberschuss, so entsteht ein indigblauer, durch Kochen mit Wasser an der Luft grün werdender (dann Kali enthaltender und mit Salzs. Chlor entwickelnder) Niederschlag. In der Wasserstoffatmosphäre dargestellt bleibt er blau und enthält dann:

Digitized by Google

CoO	72,39	72,15	72,12	4	72,13
CO_2	10,46	10,30	9,46	1	10,57
HO	17,15	17,55	18,03	4	17,30
	100,00	100,00	99,79		100,00

Ist zu wenig kohlensaures Natron da, so mengt sich der blaue Niederschlag mit dem ersten rosenrothen Salze u. bleibt violett. (*Pogg. Annal. LXI. p.* 472—506.)

Ueber Erkennung des Lithions bei Gegenwart von Natron durch das Löthrohr, von W. Stein.

Bekanntlich verdeckt die Löthrohrreaction des Natrons jene des Lithions, aber man weiss noch nicht, bis zu welchem Grade. Der Verf. machte sich verschiedene Mischungen von Chlornatrium und Chlorlithium und fand, dass mit dem steigenden Gehalte an Chlorlithium sich die Natronflamme dunkler färbt, so dass sie bei dem Verhältniss von 1000 Chlorlith. zu 1 Chlornatr. schon deutlich genug in das Orange zieht, um erkennen zu lassen, dass man es nicht mit reinem Natron zu thun hat, und dass sie, wenn 2000 Chlorlith. gegen 1 Chlornatr. vorhanden sind, röthlich gefärbt ist. Bei diesem Verhältnisse kann für den nur wenig Geübten kein Zweifel mehr über das Vorhandensein des Lithions bleiben. Diese Angaben gelten indessen nur für den Fall, wo die Probe, wie es gewöhnlich geschieht, an die Spitze der leuchtenden Flamme gehalten wird, und sind mit der Flamme eines Talglichtes angestellt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei verändertem Verfahren das Resultat ein anderes ist und man auf folgende Weise in einer Mischung aus gleichen Theilen Chlornatr. und Chlorlith. schon ganz deutlich bei einiger Uebung die Gegenwart des letzteren entdecken kann. Man führt nämlich, kurz bei abgeschnittenem Dochte, die Spitze des Löthrohrs bis über die Mitte in die Flamme des Talglichts, wodurch eine kleine Löthrohrflamme entsteht, deren innerer Theil fast rein blau ist. Nachdem man nun die Probe in der äussern Flamme erhitzt hat, fährt man damit sogleich in die Mitte der blauen Flamme hinein und bemerkt in demselben Augenblicke bei aufmerksamer Beobachtung, entweder eine rothe Färbung der Flammenränder, oder an der Spitze der blauen Flamme ein kleines, kegelförmiges, roth gefärbtes Flämmchen; diese Reaction dauert aber nur einen Augenblick, worauf die Natronfarbe wieder zum Vorschein kommt.

Der Grund dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, dass in der niedrigeren Temperatur der blauen Flamme im ersten Augenblicke nur Chlorlithium und erst bei weiter fortgesetztem Erhitzen auch Chlornatrium sich verflüchtigt. Diess brachte auf die Idee, überhaupt bei niedrigerer Temperatur zu operiren. St. hielt deshalb die Probe geradezu in die Lichtflamme, ohne darauf zu blasen, erreichte jedoch

Digitized by Google

den Zweck nicht; vollkommen befriedigend war dagegen das Resultat, wenn man die auf dem Draht durch Anschmelzen befestigte Probe, so lange sie noch warm war, in Talg eintauchte, diesen alsdann in die Mitte der Lichtflamme hielt, um ihn zu entzünden, und nun die Flamme betrachtete. Sie war, schon während sie noch hell brannte, von einem deutlich erkennbaren rothen Rande umgeben, wenn das Verhältniss 100 Chlorlith. auf 1 Chlornatr. nicht überstieg, der beim langsamen Verlöschen der Flamme breiter wurde und ganz besonders schön sich zeigte. Der rothe Rand beim Verlöschen der Flamme war selbst, wiewohl schwach, noch zu erkennen bei einer Mischung, welche aus 1000 Chlornatr. und 1 Chlorlith. bestand, also mit Berücksichtigung der Atomgewichte, auf 2580 Natrium nur 1 Lithium enthielt. Bei einem noch grösseren Verhältnisse des Natriums zum Lithium scheint eine Erkennung des letzteren durch die angeführte Probe nicht mehr möglich zu sein. Zur Sicherung des Erfolges ist nur zu beachten, dass die Probe wo möglich nicht vollkommen geschmolzen, sondern noch wenig porös sei, um den geschmolzenen Talg capillarisch aufzusaugen, und dass der Talg mitten in der Lichtflamme so schnell als möglich entzündet werde. Wie das Chlorlithium verhält sich auch das schwefelsaure Salz; andere Lithionverbindungen wurden nicht untersucht.

Vielleicht kann diese Methode, das Lithion zu erkennen, bei der Analyse der Mineralwasser mit Vortheil angewandt werden, nachdem durch Krystallisation oder Behandeln mit schwachem Spiritus der grösste Theil der Natronverbindungen entfernt ist. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXI. p.* 361—364.)

Verhalten der Zuckerarten gegen einige Reagentien, nach Baumann.

Der Verfasser prüfte Rohrzucker, Harnzucker, Milchzucker und Schleimzucker (durch Alkohol aus Honig extrahirt). Salpetersäure, Quecksilberoxydul und Platinchlorid wirkten auf keine der Zuckerarten, dagegen schied Ammoniak aus den mit Platinchlorid versetzten Zuckerlösungen einen hochrothen Niederschlag ab, salpetersaures Silberoxyd wurde von den drei letzten Zuckerarten bedeutend, von Rohrzucker nur wenig reducirt; schwefels. Kupferoxyd, essigs. Kupferoxyd und Kupferchlorid veränderten ihre blaue Farbe ins Grünliche durch Schleimzucker, schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak, essigsaures Kupferoxyd-Ammoniak und Kupferchlorid-Ammoniak wurden durch dieselbe Zuckerart hellbraun; alle diese Kupferverbindungen wurden durch die andern Zuckerarten nicht verändert. Dagegen gaben folgende Kupferverbindungen bei 100° charakteristische Reactionen:

Digitized by Google

Temp. 100° C.	Rohrzucker.	Harnzucker.	Milchzucker.	Schleimzucker (aus körn. Honig m. starkem Alkohol extrahirt.)
Schwefelsaures Kupferoxyd nebst Aetzkali im Uebermaas.	0	*Schmutzig gelber*, etwas ins Orange spielender Ndg., etwas Kupferoxydul wurde reducirt.	*Orangegelber* Ndg., der sich nach 48 St. in einen *ziegelrothen* umänderte. Flüssigkeit klar.	*Schmutzig gelbrother* Ndg.
Essigsaures Kupferoxyd nebst Aetzkali im Uebermaas.	Geringer rother Ndg. von Kupferoxydul, Flüssigkeit klar und farblos.	Anfangs *hell orangefarbener*, nach 18 St. *gelb* werdender Ndg.	Ndg. *orangefarben*, bald *dunkler* und endlich *braun* werdend.	*Orangefarbener*, bald von reducirtem Kupferoxydul *rothbraun* werdender Ndg.
Kupferchlorid nebst Aetzkali im Uebermaas.	*Gelber* Ndg., von der Farbe des Schwefelarsens, nach 18 St. unverändert.	Ndg. *dunkelgelb*, etwas dem Orange genähert, nach 18 St. schmutzig gelb.	*Orangefarbener* Ndg., schnell *braun* werdend.	*Schmutzig orangegelber* Ndg., bald *rothbraun* werdend von reducirtem Kupferoxydul.
Kupfercyanür und Cyankalium nebst Kali im Uebermaass (bereitet durch Fällen des Kupfervitriol mit Blutlaugensalz, Zusatz von Aetzkali im Ueb. und Abfiltriren von dem gefällten Eisenoxydhydrat.)	Nach längerm Stehen bekam die farblose klare Flüssigkeit einen Stich ins Gelbliche.	Hellbraune klare Flüssigkeit.	Braune klare Flüssigkeit.	Rothbraune klare Flüssigkeit.

Digitized by Google

Arsensäure giebt mit allen Zuckerarten eine rothe Färbung, die bei Rohrzucker am dunkelsten, bei Schleimzucker dem Himbeersaft ähnlich ist, allmälig braun und zuletzt schwarz wird. Der durch Arsensäure braungefärbte Rohrzucker gährt mit Hefe nicht mehr. Die braunen Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsen, mit salpetersaurem Silber rothbraune, später schwarz werdende Niederschläge. Kalkwasser bewirkt einen braunen Niederschlag, Bleizuckerlösung einen schmutzig gelben, salpeters. Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd einen weissen, Kupferoxydsalze einen braunen Niederschlag, sämmtlich unter Entfärbung der Flüssigkeit, salpeters. Baryt, salpeters. Kalk und Eisenchlorid bewirken keine Fällung.

Auch Gummi und Stärkmehl geben mit Arsensäure ähnliche braune Färbungen. Am deutlichsten lässt sich diess beim Inulin nachweisen, da dieses keinen Kleister bildet. Bei längerem Erwärmen wässriger Inulinlösung mit Arsensäure verliert das Inulin seine Fähigkeit, beim Erkalten sich wieder abzuscheiden, und man erhält beim Verdunsten eine rosenrothe, allmälig schwarz werdende Masse. — Jedenfalls kommt die rothe Färbung mit Arsensäure nur den gährungsfähigen Zuckerarten zu, und es hat demnach die Arsensäure das gleiche Vermögen, wie andere Säuren, die Umwandlung des Gummis, Stärkmehls und Inulins in gährungsfähigen Zucker zu bewirken. (*Arch. der Pharm. XXXVII. p.* 47—52 *u.* 262—266.)

Ueber die Zusammensetzung der Steinnüsse, von Dr. C. H. Schultz.

Unter den Namen Steinnüsse kommen die Früchte der Mützenpalme (*Manicaria saccifera G.*) aus Guiana in den Handel, deren Kerne man wegen ihrer elfenbeinartigen Farbe und Härte zu kleineren Drechslerarbeiten verwendet, da sie nur die verschiedene Grösse der Kartoffeln haben, und in der Mitte gewöhnlich eine kleine Spalthöhle besitzen, so dass grössere Geräthschaften nicht daraus anzufertigen sind. Der elfenbeinartige Theil ist nicht sowohl die Nuss, als vielmehr der Samenkern, und die ganze sogenannte Nuss, der aus der Fruchthülle genommene Same, wie man an dem darauf befindlichen Nabel leicht erkennt. Dieser Same hat eine aschgraue, äusserlich korkweich anzufühlende, brüchige, messerrückendicke Samenschale, von ziemlich harter Beschaffenheit, und ist innerhalb dieser noch von einer dünneren papierartigen Innenhaut, die man an den unreifen Samen leichter trennen kann, und welche ein starkes Gefässbündelnetz zeigt, umkleidet. Diese beiden Häute schliessen den elfenbeinartigen Samenkern ein. Dieser ist im Wesentlichen wie der Samenkern der Palmen und Liliengewächse überhaupt gebaut, nämlich er besteht der Hauptsache nach aus einem grossen Eiweisskörper, der am Nabelende eine kleine cylindrische Höhle hat, worin der kegelförmige Keim liegt. Der elfenbeinartig harte Theil dieser Sa-

Digitized by Google

men ist also das sogenannte Eiweiss der Samen. Hartes Eiweiss findet sich bei vielen Palmen, doch gewöhnlich nur von der knorpelartigen Härte der Kaffeebohnen. Die ungemein grosse Härte und die elfenbeinweisse Farbe ist dem Eiweiss der Mützenpalmensamen eigenthümlich.

Fleischmann in Erlangen glaubte eine Aehnlichkeit des innern Baues und der Bestandtheile der Steinnüsse mit den Knochen zu finden, indessen ist die Aehnlichkeit des Baues nur eine sehr entfernte, und die vorausgesetzte Aehnlichkeit der chemischen Bestandtheile mit denen der Knochen ist bei den Steinnüssen gar nicht vorhanden. Das Gewebe der Steinnüsse unterscheidet sich von dem Gewebe der Nussschalen, der Samensteine (der Pflaumen), des knorpligen Eiweisses anderer Pflanzensamen im Allgemeinen nicht, nur dass es die so ungemein grosse Härte besitzt. Es sind nämlich stumpfeckige Zellen, mit sehr, bis beinahe zum Verschliessen der Zellenhöhle, verdickten Wänden. An unreifen Samen, deren man unter einer grösseren Menge Steinnüsse mehrere findet, sieht man die Zellen des Eiweisses noch weniger verdickt und das Gewebe hat hier noch dieselbe Beschaffenheit, wie etwa bei einer Kaffeebohne. Auch findet man in der Mitte der reifen Steinnüsse um die Stelle, wo sich gewöhnlich die Spalthöhle zeigt, eine etwas weichere Substanz, deren Zellenwände ebenfalls noch weniger verdickt sind. Die Verhärtung des Eiweisses geht vom Umfange aus, und daher zeigen sich auch gegen den Umfang die härtesten mit den dicksten Wänden versehenen Zellen. Stärkmehl wurde im Innern dieser Zellen von Anfang, wie auch bei andern knorpligen Eiweissarten nicht, nicht gefunden.

Wären die Bestandtheile der Knochen in den Steinnüssen, so müssten sie dem phosphorsauren oder kohlensauren Kalk ihre Härte verdanken. Dies ist aber nicht der Fall. Steinnussstücke wurden 3—4 Tage lang in Salzsäure digerirt. Die Salzsäure erweichte sie nicht im geringsten, und Zusätze von kleesaurem Ammoniak zeigten in der abgegossenen Säure nicht eine Spur von Kalk. Ein Stück Steinnuss in einem Platintiegel verbrannt, entwickelt keinen Horngeruch, wie verbrannter Knorpel oder Knochen, sondern verhält sich wie verbrennendes Holz. Aus der Steinnusskohle zieht Salzsäure eine Spur von Kalk, die aber nicht grösser ist, als in der Asche verbrannter Getreidesamen. Mit Aetzkali gekocht löst sich das Gewebe der Steinnuss, ähnlich wie Holz oder Leinwand, zum grossen Theil zu einer braunen Flüssigkeit auf, und was übrig bleibt, verhält sich wie Ulmin. Die Substanz der Steinnuss ist also gar nichts Anderes, als das im höchsten Grade verholzte Zellgewebe des Eiweisskörpers, ohne merkbare mineralische Beimischung.

Die Eigenthümlichkeit, dass das Steinnussgewebe durch Säuren gar nicht angegriffen wird, macht es zu mancherlei technischen Zwecken brauchbar, wozu Knochen weniger passen. Dazu möchte vorzüglich die Anwendbarkeit der Steinnüsse zur Bereitung künstlicher Zähne gehören. (*Simon's Beitr. etc. Bd. I. p.* 617—620.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Hippursäure und Essigsäure im Menschenharn. Wenn man nach Liebig frischen Menschenharn im Wasserbade bis zur Consistenz eines schwachen Syrups abdampft, denselben kalt mit 1/20 starker Salzsäure versetzt und nun mit Aether schüttelt, so löst dieser die abgeschiedene Hippursäure daraus auf. Es geschieht meistens, dass der Aether wie in einer Emulsion sich nur schwierig von dem Harne trennt; aber die Scheidung wird augenblicklich durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol bewirkt. In diesem Falle muss man die ätherische Solution der Hippursäure vor der Verdampfung mit etwas Wasser schütteln, um den Harnstoff hinwegzunehmen, der durch Vermittlung des Alkohols in die ätherische Lösung mit überging. Wenn diess geschehen ist, erhält man durch Verdunstung der ätherischen Lösung Krystalle von reiner Hippursäure. Sie fehlte in keinem Menschenharn, der in den letzten sechs Monaten in grossem Maassstabe untersucht wurde. Im gefaulten Harn ist keine Hippursäure mehr, aber an ihrer Stelle die von Proust darin längst beobachtete Benzoësäure. Wird der gefaulte Harn ohne Zusatz von Kali, das die Benzoësäure zurckhält, abgedampft, so verflüchtigt sich ein grosser Theil derselben mit den Ammoniakdämpfen. Unterwirft man den concentrirten gefaulten Harn mit einer Mineralsäure der Destillation, so erhält man eine reichliche Menge Essigsäure, welche begleitet ist von Benzoësäure. Die Essigsäure ist im frischen Harn nicht aufzufinden gewesen. Milchsäure hat sich nicht gezeigt. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 257—258.)

Mellon und Mellonkalium. Liebig hat neue Versuche über Mellon und Mellonverbindungen angestellt, die ihrer Beendigung nahe sind. Das Mellonkalium kann man bei der Darstellung des Schwefelcyankalium, wenn das Schmelzen so lange fortgesetzt wird, bis die Masse kein lösliches Eisensalz mehr enthält, in grosser Menge gewinnen. Diese Verbindung ist wasserfrei, ebenso die Silberverbindung. Durch Glühen des Mellonquecksilbers erhält man reines Mellon. Dieses verbindet sich direct mit Kalium unter einer Feuererscheinung, und zerlegt sich in höherer Temperatur in Stickgas und Cyangas. Das Mellonkalium liefert in der Glühhitze Stickgas und Cyangas, und Cyankalium hinterbleibt. Ueber die Natur dieses Körpers kann nach diesem Verhalten kein Zweifel mehr sein. — Das Mellon, — Baryum, — Strontium, — Calcium und — Magnesium sind schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirbar. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 258–259.)

Taubeneiereiweiss unterscheidet sich nach Jahn in mehrern Punkten vom Eiweiss der Hühnereier: durch kaltes Wasser verdünnt wird es von Kreosot coagulirt, aber das Coagulum sinkt zu Boden; mit Aether geschüttelt giebt es Flocken, die sich aber wieder auflösen, wenn sich der Aether oben abscheidet. Beim Kochen wird es nicht fest und löst sich endlich ganz darin auf. Diese Lösung wird von Alkohol, Salzsäure und Galläpfeltinctur coagulirt, nicht aber von Kreosot und Quecksilbersublimat. Beim Verdampfen gelatinirt die Lösung nicht und verhält sich sonst wie das mit Hühnereiweiss gekochte Wasser. Das Taubeneiweiss scheint also der Veränderung durchs Kochen, welche das Hühnereiweiss langsam erleidet, schneller unterworfen zu sein, vielleicht wegen seines grösseren Wassergehalts. (*Arch. d. Ph. XXXVII. p.* 259—261.)

Digitized by Google

Quillay-Rinde. Unter diesem Namen erhielt Bley über Hamburg aus Mexico die dort zum Waschen verwendete Rinde der *Quillaja Saponaria*, von der wir durch Henry und Boutron-Charlard schon lange wissen, dass sie einen dem Saponarin und Senegin analogen, vielleicht damit identischen, kratzenden und schäumenden Extractivstoff (*Quillajin*) enthält. Die Rinde bildet 10—12″ lange, 1—1½″ breite Stücke, wenig leichter als Wasser, ist stellenweise mit einer ½—1½‴ starken kaffeebraunen bis braunrothen Borke bedeckt, dann folgt ein 1—2‴ starker gelbweisser, mit dunkleren harzigen Stellen versehener, der Länge nach gefaserter Splint, auf dessen Oberfläche unter der Loupe viele kleine glänzende Kryställchen wahrzunehmen sind; diesem Splinte folgt eine dünne, dunklere Oberhaut nach innen. Die Rinde ist wenig biegsam, schwer pulverisirbar, auf dem Bruche splittrig. Das Pulver ist gelb, riecht nicht, reitzt aber zum Niesen, schmeckt kratzend. Beim Verbrennen hinterliess sie 6½ p. c. Asche, aus schwefels. u. kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, Chlorkalium und einer Spur phosphors. Salze bestehend. Das Decoct hat die Farbe des warmen Chinadecocts und schäumt stark und reagirt sauer. Die Reagentien weisen darin, wie schon H. u. B.-Ch. fanden, Quillajin, Gummi, Stärkmehl und etwas Gerbstoff nach. Das Quillajin wurde aus dem wässrigen Extracte durch Weingeist ausgezogen. Bl. erhielt aus einer Unze 25 Gran dieses kratzenden Stoffs. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 82—85.)

Extractum Taraxaci. Bley hat einige vergleichende Versuche über dieses Extract gemacht. Er erhielt im Frühjahre aus 32 Civilpfund frischer Wurzeln sammt Kraut durch Auspressen 10 Unzen, durch Infundiren 18 Unzen, durch Auskochen 19 Unzen Extract; im Herbste aus frischen Wurzeln sammt Kraut durch Infundiren 37 Unzen; ferner aus 13½ Pfund getrockneter Wurzeln (= 40 Pf. frischer) durch Infusion 38 Unzen Extract (= 46 Unzen aus 32 Pf. frischer Wurzeln). Die im Frühjahr bereiteten Extracte waren alle braun, von dem bekannten Geruche und bitterlich salzigem Geschmacke; die im Herbste bereiteten Extracte dagegen gelbbraun, von süsslichem Geruche und süssem Geschmacke. Beim Auflösen in Wasser schieden die Frühjahrsextracte viel weniger Inulin ab, als die Herbstextracte. Das durch Auspressen erhaltene Extract ist zwar das kräftigste, aber auch das theuerste, und es ist wohl die Infusion, vor welcher die Abkochung gar keinen Vorzug hat, vorzuziehen. Vielleicht wäre es am besten, erst auszupressen, den Rückstand 12 Stunden mit wenig heissem Wasser zu infundiren, wieder auszupressen und dann weiter zu verfahren wie gewöhnlich. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 268—275.)

Thongeschirr mit bleifreier Glasur. Müller in Elstra in der Oberlausitz empfiehlt als sehr billig und dauerhaft zum Aufbewahren von Wässern, Extracten, Pulvern, Salben, zum Dispensiren von Salben u. s. w., Gefässe von Thon, welche mit einem Gemenge von eisenoxydreichem Lehm und harter Holzasche glasirt sind. Dieselben halten auch bei einiger Vorsicht freies Feuer aus und die Glasur wird nie rissig; man kann daher die Masse auch zu Abdampfschalen u. s. w. benutzen. Der Verf. erbietet sich zu Besorgung solcher Geschirre zu Fabrikpreisen. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 44—45.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Bei **C. F. Amelang** in **Berlin** erschien so eben und ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes zu haben:

Leitfaden

der

qualitativ-chemischen Analyse,

oder

Lehre von den Reagentien und dem Verhalten der am häufigsten vorkommenden Körper gegen Reagentien;

nebst

specieller Anleitung

zu qualitativ-chemischen Untersuchungen.

Mit einem Anhange,

welcher die quantitativen Bestimmungs-Methoden der gewöhnlicheren bei Analysen vorkommenden Körper andeutet.

Für diejenigen, welche mit chemischen Untersuchungen sich zu beschäftigen anfangen,

bearbeitet

von **Dr. L. Elsner,**

Lehrer der Chemie und Mineralogie am Königl. Gewerbe-Institut zu Berlin.

Erster Theil:

Unorganische Analyse. Mit zwei Kupfertafeln. 416 S. in 8. Maschinen-Velinpapier. Geh. 2 Thlr.

Bei dem Unterzeichneten erschien so eben:

Synopsis hepaticarum. Conjunctis studiis scripserunt et edi curaverunt **C. M. Gottsche, J. B. G. Lindenberg et C. G. Nees ab Esenbeck.** 1ste Lief. (10 Bogen.) gr. 8. geh. Weiss Masch.-Druckpap. 1 Thlr., Schreib-Velinpap. 1 Thlr. 15 Ngr. (12 gGr.)

Dieser ersten Lieferung folgen im Laufe dieses Jahres noch eine 2te und 3te (letzte) Lieferung von ungefähr derselben Stärke.

Hamburg, April 1844.

Johann August Meissner.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.

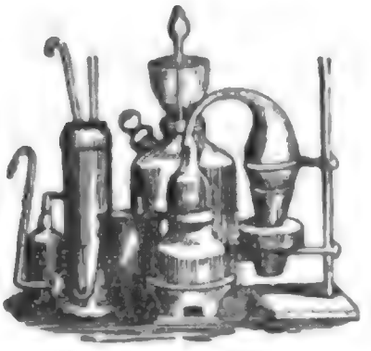
Hierbei eine Preisliste der

Fabrik chemischer Apparate von F. A. Wolff

in Heilbronn, worin folgende Druckfehler zu verbessern sind: Figurenerklärung 34. a *und* c *lies: Abdampfschaale statt Dampfwanne.*

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



29. Mai 1844. № 23.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber das Atomgewicht des Kupfers, Quecksilbers, u. Schwefels, von ERDMANN u. MARCHAND. — Ueber *Aqua Amygdalarum amararum* und *Laurocerasi*, von WACKENRODER. — Einige Versuche über das Wesen der Fäulniss und Gährung, von HELMHOLTZ. — Ueber neue indische Arzneimittel, von O'SHAUGHNESSY.

KL. MITTH. Dr. BAADER's Scammoniumpräparat. — *Aqua amygdalarum amararum.* — Ueber Darstellung weinsauren Eisenoxyduls. — Bildung von Eisenchlorür durch Aether. — *Tartarus ammoniatus.* — Narkotische Extracte. — Destillirte Wässer. — Eisensäurebildung.

Ueber die Atomgewichte des Kupfers, Quecksilbers und Schwefels, von ERDMANN u. MARCHAND.

1) Kupfer. Die Verf. bestimmten das Atomgewicht des Kupfers wie BERZELIUS durch Reduction des Oxyds. Das zu dem Versuche angewandte Kupfer wurde aus mehrmals, anfangs mit verdünnter Salpetersäure, dann mit reinem Wasser umkrystallisirten, von jeder durch Reagentien wahrnehmbaren Verunreinigung freiem Kupfervitriol galvanoplastisch gefällt, in reiner Salpetersäure gelöst und das erhaltene salpetersaure Kupferoxyd im Platintiegel durch starkes Glühen über der Spirituslampe zersezt.

Das reine Kupferoxyd wurde bei den ersten Versuchen in einer an beiden Enden ausgezogenen Glasröhre über der HESS'schen Lampe ausgeglüht, während ein Strom trockner Luft darüber geleitet wurde, der bis zur völligen Erkaltung anhielt. Das geglühte und gewogene Oxyd wurde sodann, gleichfalls über der HESS'chen Lampe, mit Wasserstoffgas, das zuerst durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kali, sodann durch Schwefelsäure und zuletzt durch ein weites und langes Rohr mit Kalistücken geleitet worden war, langsam reducirt. Das erhaltene Wasser wurde sorgfältig auf einen Gehalt an Salpetersäure geprüft, zeigte sich aber völlig frei davon. Ueber das im Wasserstoffstrome erkaltete Kupfer wurde ein anhaltender Strom von trockner atmosphärischer Luft getrieben und endlich das Rohr mit dem

Digitized by Google

Kupfer gewogen und die Gewichte auf den luftleeren Raum reducirt. Hierbei wurde das spec. Gewicht des Kupferoxyds zu 6,4, das des Kupfers zu 8,9 angenommen. Eine Reduction der Gewichtsstücke auf den luftleeren Raum wurde nicht für nöthig erachtet. Bei zwei Versuchen (im Folgenden mit „luftleer gewogen" bezeichnet) geschahen die Wägungen im luftleeren Raume, indem das Reductionsrohr nur vorn in eine Spitze ausgezogen, hinten mit einem kleinen Hahne versehen war. Nach dem Glühen wurde die Spitze abgeschmolzen, die Röhre luftleer gemacht und nach dem Verschliessen des Hahnes gewogen.

Man erhielt:	reducirt		luftleer gewogen	
	79,878	79,860	79,873	79,845

also im Mittel 79,86 p. c. Cu, woraus das Aeq. für Cu = 396,6, oder 31,7.

2) Quecksilber. Um das Quecksilberoxyd rein zu erhalten, wurde käufliches Quecksilber in reiner Salpetersäure gelöst, das krystallisirte Salz in einer Glasretorte zersetzt, das zurückbleibende Oxyd in einer eisernen Retorte bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt und das übergegangene reine Quecksilber durch Behandlung mit reiner Salpetersäure und gelindes Glühen oxydirt. Es fand sich bei der Prüfung völlig frei von Salpetersäure und hinterliess bei der Zersetzung durch Glühen durchaus keinen Rückstand. Glüht man Quecksilberoxyd in einer Retorte, so erhält man niemals ein ganz reines und blankes Metall, es erscheint zähflüssig und mehr oder weniger angelaufen, ja bisweilen mit einer grauen Haut überzogen. Hierin liegt offenbar eine Fehlerquelle, welche das Atomgewicht des Quecksilbers zu hoch ergeben muss. Um dieselbe zu vermeiden, verfuhr man auf folgende Weise. Das Oxyd wurde zuerst in einer vorn mit langer, abwärts gebogener Spitze versehenen, hinten zu einem etwas langen Halse zusammengezogenen Glasröhre über der Hess'schen Lampe in einem Strome trockner Luft so stark geglüht, dass die ganze Masse in Zersetzung begriffen war. Allmälig wurde die Hitze verringert und das Oxyd zuletzt im Luftstrome, zur Entfernung alles Quecksilberdampfes, erkalten gelassen. Bei der Prüfung des Oxyds zeigte sich keine Spur von zurückgehaltenem metallischem Quecksilber. Nachdem auch die Spitze der Röhre von Quecksilber gereinigt und zugeschmolzen worden war, wurde zur ersten Wägung geschritten. Die Zersetzung des Oxyds geschah in einer etwa drei Fuss langen Röhre von böhmischem Glase, die vorn zu einer 9—10 Zoll langen, abwärts geneigten offenen Spitze ausgezogen war. Durch das andere Ende wurde zuerst ein lockerer Pfropfen von Kupferspänen, die zuerst durch Glühen an der Luft oxydirt, nachher im Wasserstoffstrome reducirt worden waren, eingebracht und bis nahe an die Spitze geschoben. Auf dieses Kupfer kam eine 5—6 Zoll lange Schicht von kleinen Stücken stark ausgeglühter Zuckerkohle, von welcher aller Staub sorgfältig abgesiebt worden war, und darauf wurde das Oxyd aus der ersten Röhre eingefüllt und letztere zurückgewogen. Um jede Spur von Oxyd, welche in dem hintern Theile der Röhre

Digitized by Google

hätte hängen bleiben können, nach vorn zu bringen, wurde die Röhre zuletzt mit pulverförmigem Kupfer nachgespült. Die so vorgerichtete Röhre wurde sodann wie bei einer organischen Analyse aufgeklopft und in einen langen Liebig'schen Ofen gelegt. An das hintere Ende wurde zuerst mittels eines Kautschukrohrs eine weite, mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre, an diese ein mit Schwefelsäure gefüllter Liebig'scher Kaliapparat und zuletzt ein grosses, mit Kohlensäure gefülltes Gasometer angebracht. Die Spitze am vordern Theile der Röhre wurde mit der zur Aufnahme des Quecksilbers dienenden gewogenen Vorlage durch ein Kautschuckrohr in Verbindung gesetzt. Diese Vorlage hat Aehnlichkeit mit dem von Mitscherlich in der neuesten Auflage seines Lehrbuches abgebildeten Kaliapparate. Das aus der Spitze abtropfende Quecksilber sammelt sich in 3 Kugeln; der aus der letzten aufsteigende, etwa 5 Zoll lange, 3/4 Zoll weite Schenkel ist locker mit Goldblättern angefüllt, um jede Spur von Quecksilberdampf, welche in den Kugeln nicht condensirt worden wäre, zurückzuhalten; oben ist er mit einem Korke verschlossen, der mit Siegellack durchaus überzogen ist, durch welchen ein enges Rohr zur Ableitung des Gases geführt ist.

Nachdem der Apparat auf die beschriebene Weise vorgerichtet worden ist und man sich von dem gehörigen Schlusse aller Verbindungen überzeugt hat, lässt man aus dem Gasometer einen Strom von trockner Kohlensäure durch den Apparat streichen, während man die Röhre zugleich, von vorn nach hinten zu fortschreitend, mit glühenden Kohlen umgiebt, wobei man ganz wie bei einer organischen Analyse verfährt. Man sieht die Kohle im vordern Theile der Röhre auf Kosten des sich entwickelnden Sauerstoffes verbrennen, und das im Kohlensäurestrome destillirende Quecksilber kommt vollkommen spiegelnd in der Vorlage an. Um sich fortwährend von dem richtigen Gange der Operation zu überzeugen, kann man an das aus der Goldvorlage führende Röhrchen noch ein in Wasser tauchendes Röhrchen anbringen, aus welchem natürlich ein stärkerer Strom austritt, als der in den Schwefelsäureapparat am Ende des Apparats eintretende ist. Bei der Verbrennung der Kohle bildet sich etwas Wasser, das mit dem Quecksilber in die Vorlage übergeht. Dieses Wasser wird zr Ende der Operation durch einen Strom atmosphärischen Luft zugleich mit der im Apparate enthaltenen Kohlensäure vollständig entfernt. Sobald nämlich alles Quecksilberoxyd vollständig zersetzt ist, vertauscht man das Kohlensäure-Gasometer mit einem andern, mit atmosphärischer Luft gefüllten, und lässt den Apparat langsam erkalten, während ein Strom trockner Luft durch denselben geleitet wird: Schon nach kurzer Zeit erscheint das Quecksilber vollkommen trocken, man lässt indessen den Strom mehrere Stunden fortgehen. Um sich zuletzt von der völligen Entfernung aller Feuchtigkeit aus der Goldvorlage zu überzeugen, bindet man an dieselbe ein gewogenes Chlorcalciumrohr und versucht, ob dieses nach Verlauf einer halben Stunde sein Gewicht unverändert behalten hat. Zuletzt wird das in der Spitze festsitzende Quecksilber mit Hülfe der Spirituslampe so viel als mög-

Digitized by Google

lich in die Vorlage getrieben, die Spitze selbst endlich so hoch oben als nöthig abgeschmolzen und zuerst mit dem Quecksilberapparate, nach erfolgtem Ausglühen aber nochmals für sich gewogen, um ihr Gewicht von dem Gesammtgewichte abzuziehen. — Vier Versuche gaben, auf den luftleeren Raum reducirt: 92,594; 92,596; 92,598; 92,596, also im Mittel 92,596 Hg, woraus das Aeq. für Hg = 1250,9 oder 100,07.

3) Schwefel. Mehrere Versuche überzeugten die Verf., dass das schwefelsaure Bleioxyd beim Glühen etwas Schwefelsäure verliert, also zur Bestimmung des Atomgewichts für Schwefel unbrauchbar ist. Die Sicherheit, mit welcher das Quecksilber in seinen Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel quantitativ bestimmt werden kann, und die Leichtigkeit, mit welcher man die Schwefelverbindung desselben, den Zinnober, in reinem Zustande erhält, veranlasste die Verf. zu dem Versuche, das Atomgewicht des Schwefels aus seiner Verbindung mit dem Quecksilber zu bestimmen.

Der käufliche Zinnober hinterlässt beim Sublimiren bisweilen Spuren einer eisenhaltigen, nicht flüchtigen Substanz, ausserdem kann er freien Schwefel beigemengt enthalten. Die Verf. wählten zu ihren Versuchen theils einen ausgezeichnet schönen krystallinischen Zinnober, aus einer ältern Sammlung chemischer Präparate, theils ebenfalls sehr schöne Stücke von holländischem Zinnober. Dieselben wurden zuerst anhaltend, bis zur völligen Verdampfung des eingemengten Schwefels, in einem Luftstrome erhitzt und sodann einer dreimaligen Sublimation unterworfen, mit der Vorsicht, dass das zuerst erhaltene Sublimat entfernt und nur das später condensirte zu den Versuchen verwandt wurde. Die Versuche wurden mit Zinnober von drei verschiedenen Bereitungen angestellt. Die Zerlegung des Zinnobers geschah in einem Apparate, welcher dem zur Annalyse des Quecksilberoxyds angewandten durchaus ähnlich war. Der vordere Theil der in eine lange Spitze ausgezogenen Glasröhre wurde in einer Länge von 6—8 Zollen mit Kupferdrehspänen angefüllt, die zuerst oberflächlich oxydirt und sodann im Wasserstoffstrome reducirt worden waren. Der im heissen Luftstrome von etwa anhängender Feuchtigkeit befreite und mit dem Trockenapparate gewogene Zinnober wurde in einer Reibschale mit metallischem Kupfer, das aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt worden war, gemengt, in die Röhre gefüllt, und diese, so wie die Reibschale, sorgfältig mit metallischem Kupfer nachgespült, mit welchem endlich auch der hintere Theil der Röhre in einer Länge von mehreren Zollen angefüllt wurde. Bei den zwei letzten Versuchen geschah die Mengung des Zinnobers mit dem metallischen Kupfer in der Röhre selbst, mittels eines schraubenförmig gewundenen Stahldrahtes. Mit Messingdraht darf man dieses Mischen nicht ausführen, da Zinnober, mit Messing gerieben, dasselbe schon in der Kälte amalgamirt. Zur Auffangung des Quecksilbers diente die im Vorhergehenden beschriebene Goldvorlage. Während der Dauer der Zersetzung wurde ein Strom von Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Die Zersetzung erfolgt mit der äussersten Leichtigkeit und Gleichförmig-

Digitized by Google

keit, und das Quecksilber destillirt vollkommen rein und spiegelnd über, während das Schwefelkupfer in der Röhre fast gänzlich auf den Ort, wo der Zinnober lag, beschränkt bleibt. Nach Vollendung der Operation wird die im Apparate vorhandene Kohlensäure durch einen Strom trockner Luft ausgetrieben. — Vier Versuche gaben 86,212; 86,205; 86,206; 86,222, also im Mittel 86,211 p. c. Hg, woraus, wenn Hg_4 = 1250,9 für S. das Atomgewicht 200,07—16,002 folgt. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXI. p.* 385—402.)

Ueber *Aqua amygdalarum amararum* u. *Laurocerasi*, von Wackenroder. *

Der Verf. ist der Ansicht, dass zuerst eine Substitution beider genannten Wässer, wie sie viele Pharmakopöen erlauben, selbst bei gleichem Gehalte an Blausäure unzulässig sein würde; er meint ferner, dass der ungleiche Gehalt derselben weder in Nachlässigkeit der Darstellung noch der Aufbewahrung, sondern in mangelnder Uebereinstimmung der bei der Destillation befolgten Methode, und der unsichern Kenntniss des zu bearbeitenden Materials seinen Grund habe, Uebelstände, welche dafür sprechen, dass man lieber darauf bedacht sein solle, Pharmakopöen ausführlicher und wissenschaftlicher zu halten, als sie möglichst kurz und trocken abzufassen.

Namentlich über den Einfluss des Destillationsverfahrens selbst hat der Verfasser im Laboratorium des pharm. Instituts zu Jena durch Volland eine Reihe von Versuchen anstellen lassen, deren Resultate bald mitgetheilt werden sollen. Hier lässt der Verf. einige allgemeine Bemerkungen mit besonderer Beziehung auf die badische Verordnung vom 1. August 1843 vorausgehen.

Aqua amygdalarum amararum. Nach der *Pharm. badensis* sollen die zuvor kalt ausgepressten bittern Mandeln 12 Stunden lang mit der 5fachen Menge reinen (?) Brunnenwassers (d. h. von der Kohlensäure durch Kalkwasser befreiten Wassers) kalt macerirt werden. Von der Masse soll aus einer Destillirblase im Chlorcalciumbade $^1/_5$ des aufgegossenen Wassers und zwar, wie nach allen übrigen Vorschriften, eine den bittern Mandeln gleiche Menge Wasser abgezogen werden. Ob gerade 2 Pfund Mandeln zur Zeit verarbeitet werden sollen, wird nicht ausdrücklich in der Pharmakopöe gesagt. Es ist aber gerade nicht unwahrscheinlich, dass die von der Grösse der Blase abhängige schnellere oder langsamere Destillation grossen Einfluss auf den Blausäure- und Oelgehalt des Destillates ausübe. — Das Destillat soll zur Auflösung des abgesetzten Oels geschüttelt und dann in kleinen Gläsern gut verschlossen aufbewahrt werden. Eine Unze des Wassers soll 5 Gran (bis höch-

---

* Vergl. hierzu Hänle, Trautwein und Buchner: Centralblatt 1844. S. 147 ff.

Digitized by Google

stens 5,33 Gran) Cyansilber liefern, was für 1 Unze des Wassers 1,02 Gran Blausäure entspricht. Die preussische, hannoversche, hamburgische und andere Pharmakopöen verlangen aber nur ½ Gran wasserfreie Blausäure in 1 Unze des Wassers.

Diese Methode weicht nur wenig ab von der von Geiger angegebenen, so wie auch wenig von der von Mohr befolgten. Der Anwendung eines Chlorcalciumbades steht aber eine nicht geringe praktische Schwierigkeit entgegen. Der Brindorff'sche Dampfapparat, dessen sich auch Bette zur Darstellung des Wassers bediente, ist ebenfalls nur auf wenige Apotheken beschränkt, könnte aber für diesen besondern Zweck vielleicht durch ein Dampffass mit gewöhnlicher Destillirblase ersetzt werden. Des Verf. Prüfungen und auch die Versuche von Bette scheinen darauf hinzudeuten, dass der Dampfapparat sur Darstellung des Bittermandelwassers seine sonst vorzüglichen Dienste nicht leiste. Mohr hat daher die Destillirblase über freiem Feuer, in welche er eine Schicht Stroh mit übergebreiteter Leinwand legte, vorgezogen. Auf diese Weise dürfte denn auch wohl am häufigsten und allgemeinsten in den Apotheken das Bittermandelwasser destillirt werden. Ist jedoch die Blase im Verhältniss zu der Menge des destillirten Wassers zu gross, geht also die Verdunstung des Wassers zu rasch vor sich, so lässt sich davon ein Nachtheil erwarten, indem die Wasserdämpfe mit der Blausäure und dem ätherischen Oele nicht gesättigt werden können. Gleichwohl scheint ein 100° C. erreichende oder etwas überschreitende Hitze zur völligen Entwicklung der Blausäure und des ätherischen Oeles nothwendig zu sein. Kleine Mengen des Wassers dürften daher wohl immer am besten aus der Retorte destillirt werden.

Das Auspressen der Mandeln wird von der preussischen Pharmakopöe nicht vorgeschrieben. Es scheint aber, dass das fette Oel den Blausäuregehalt in dem Destillate vermindere.

Von dem Zusatze von Weingeist zu der Mandelmasse vor der Destillation scheint viel abzuhängen, wenn man die coagulirende Wirkung des Alkohols auf das Emulsin und dessen metamorphosirende Wirkung auf das Amygdalin in Erwägung zieht. Jedoch hat Bette gezeigt, dass, wenn der Weingeist dem Mandelbrei selbst nach Vorschrift der preussischen Pharmakopöe hinzugefügt wird, aus dem Brindorff'schen Apparate ein Wasser destillirt werden kann, welches reichhaltiger an Blausäure ist, als das ohne Weingeistzusatz aus demselben Apparate destillirte, wobei er aber auf den Gehalt an ätherischem Oele keine Rücksicht nahm. W's Versuche bestätigten diese Angabe, indem die nur mit gleichen Theilen Wasser macerirte und später mit zerschnittenem Stroh vermengte Mandelmasse bei der Destillation aus dem Brindorff'schen Apparate unter vorschriftsmässigem Zusatze von Spiritus ein nicht nur an Blausäure, sondern auch an äther. Oele reicheres Wasser lieferte, als ohne Zusatz von Weingeist. Uebrigens konnte Bette niemals die Stärke des Wassers an Blausäure erreichen, welche Geiger und nach ihm die *Pharmacop. badens.* angiebt. Dasselbe fand W.

Digitized by Google

Die badische Verordnung schreibt vor, ein ursprünglich an Blausäure zu schwaches oder beim Aufbewahren zu schwach gewordenes (?) Wasser durch wiederholte rectificirende Destillationen auf die gehörige Stärke an Blausäure zu bringen. Da aber Blausäure und das ätherische Oel der Mandeln von ungleicher Flüchtigkeit sind, so ist wohl zu bedenken, ob die Rectification des Wassers, bei welcher der Siedepunkt nicht über 100° C. steigen kann, keine Abweichung des Wassers von seiner ursprünglichen Beschaffenheit veranlasse. — Damit eine öftere rectificirende Destillation unnöthig werde, wird in der Verordnung den Apothekern in Baden aufgegeben, ein an Blausäure doppelt so starkes Bittermandelwasser vorräthig zu halten, um damit das officinelle Präparat zu corrigiren. Aber erstlich dürfte, wenn überhaupt, so auch das starke Bittermandelwasser der Selbstentmischung unterworfen und folglich eine kurz vorhergehende Verstärkung eines Theils des Wassers durch Rectification erforderlich sein, da das Wasser direct, wie es scheint, nicht viel stärker an Blausäure destillirt werden kann. Man würde zweitens immer mehrere Proben oder vielmehr genaue quantitative Analysen nöthig haben, um das officinelle Präparat zu der erforderlichen Stärke zu bringen. Mit dem Zusatze von wässriger Blausäure, welche absolut unveränderlich ist, wäre dagegen die einfachste Art der Verstärkung des Wassers gegeben, und durch eine einfache Rechnung die Grösse des Zusatzes zu bestimmen. Die Verordnung untersagt aber streng und ausdrücklich die Anwendung der officinellen Blausäure zur Ergänzung der etwa mangelnden Blausäure in dem Bittermandelwasser.

Man hat endlich die künstliche Zusammensetzung aus Wasser, Oel und Blausäure empfohlen. Ausser durch Leichtigkeit würde diese Bereitung eines stets gleichen nachgebildeten Bittermandelwassers sich auch noch durch Billigkeit der Ingredienzien empfehlen, da der Preis der selbst bereiteten reinen Blausäure ein höchst geringer ist. Eine Veränderlichkeit der Lösung beim Aufbewahren derselben in dicht schliessenden Stöpselgläsern ist kaum vorauszusetzen, wie denn überhaupt das gut destillirte Bittermandelwasser, namentlich das nach der preussischen Pharmakopöe bereitete weingeisthaltige der Verderbniss viel weniger, als man zu glauben pflegt, ausgesetzt ist. Das einzige Bedenken bei der Nachbildung des Bittermandelwassers beträfe die Veränderlichkeit, welche das ätherische Oel der Mandeln gleich andern flüchtigen Pflanzenölen, im isolirten Zustande erleidet, und dann den wechselnden Gehalt desselben an Cyanwasserstoff. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass letzterer auch nur von einiger Bedeutung für das künstlich dargestellte Wasser sein könne. Da die Menge dieses ätherischen Oels in dem destillirten Bittermandelwasser je nach der Bereitung und selbst bei ziemlich gleichem Blausäuregehalte desselben sehr abweicht, und das Oel auch nicht den wesentlichsten Bestandtheil des Wassers ausmacht, so möchte in dem vorliegenden Falle kein erheblicher Nachtheil zu befürchten sein von der Ausnahme von der Regel, ein abgesondertes flüchtiges Pflanzenöl zur Bereitung eines destillirten Wassers anzuwenden.

Digitized by Google

Die vom Verf. untersuchten Bittermandelwässer haben eine Differenz derselben um das 6fache, ein paar Mal um das 18fache im Blausäuregehalte ergeben. Man muss in der That besorgen, dass eine ganz gewiss wohlgemeinte Anweisung in der erwähnten badischen Verordnung, welche zur Bewachung einer steten Gleichmässigkeit der *Aq. Amygdalar. amarar.* abzielt, ohne grossen Erfolg bleiben werde. Wenn nämlich den badischen Apothekern aufgegeben wird, ihren Vorrath an Bittermandelwasser von 3 zu 3 Monaten zu prüfen und dann das Wasser zu rectificiren, wenn eine Abnahme desselben an Blausäure um $^1/_{10}$ des vorschriftmässigen Gehaltes bemerkt werde: so möchte der Befolgung dieser Anordnung ein nicht geringes praktisches Hinderniss entgegentreten. Die angeordnete vierteljährige Prüfung (und wohl oft ein und desselben Vorrathes) ist immer eine quantitative Analyse, welche mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden muss, wenn sie Werth haben soll. Die angegebene Differenz in der Blausäure entspricht nur $^1/_2$ Gran des völlig getrocknete Cyansilbers für eine Unze des Wassers. Um also für die praktische Probe eine genügende Sicherheit zu erlangen, namentlich wenn, wie es doch nicht anders sein kann, auch den in der quantitativen Analyse weniger geübten jüngeren Pharmaceuten die Untersuchung übertragen würde, müssten jedesmal mindestens 2 Unzen des Wassers angewendet werden.

Aqua Laurocerasi. Die badische Sanitätscommission, indem sie der Angabe ihrer Pharmakopöe gemäss auf Beibehaltung des Kirschlorbeerwassers zu beharren sich verpflichtet hält, erkennt zugleich die Unmöglichkeit für die Apotheker im Allgemeinen an, überhaupt oder auch nur zu gewissen Zeiten frische und gute Kirschlorbeerblätter zur Bereitung dieses Medicamentes herbeizuschaffen. Es wird daher in der Verordnung denjenigen Apothekern, welche wegen Mangels an gutem Material das Wasser nicht selbst bereiten können, aufgegeben, das Wasser von Handelshäusern, welche es aus Oberitalien* u. s. w. beziehen und für dessen Reinheit und vorschriftsmässige Stärke bürgen, zu beziehen. Nun ist aber die Versicherung eines Handelshauses über die Stärke des Kirschlorbeerwassers aus allgemeinen, wie aus besondern Gründen ungenügend, wenn man nämlich voraussetzt, dass auch dieses Wasser, gleichwie das Bittermandelwasser, binnen $^1/_4$ Jahre einer wesentlichen Veränderung unterliegen kann. Und so würde denn hierbei ein noch grösserer Kostenaufwand zur Anstelder viermal im Jahre wiederkehrenden quantitativen Analysen erforderlich sein. Wenn aber auch noch keine völlig entscheidenden Versuche über die allmäligen Veränderungen eines gut verwahrten Kirschlorbeerwassers vorliegen, so ist doch der fabrikmässigen Darstellung eines blausäurehaltigen Wassers, worüber uns alle Controle fehlt, nicht das Wort zu reden.

---

* Auch in Lausanne wird es in grosser Menge bereitet und von dort u. And. über Baden ausgeführt.

Digitized by Google

Die kürzlich mitgetheilten, allerdings noch durch weitere Belege zu bestätigenden Erfahrungen Buchner's über den Einfluss des Klimas auf den Gehalt des *Aqua Laurocerasi* an Oel und Blausäure verdienen gewiss alle Beachtung, insbesondere deshalb, weil sie im vollkommnen Gegensatze zu der badischen Verordnung stehen. Ohne vorher von der Reinheit und Stärke des im Grossherzogthume Baden käuflichen Kirschlorbeerwassers sich vollkommen überzeugt zu haben, kann die Sanitätscommission den Ankauf des Wassers den Apothekern doch nicht anempfohlen haben. Die von Volland untersuchten Kirschlorbeerwässer, welche aus verschiedenen Apotheken und zum Theil auf sein Ersuchen dargestellt worden waren, zeigte im Gehalte an Blausäure eine das 7fache des ganzen Blausäuregehaltes erreichende Differenz, und dennoch war bei der Bereitung sämmtlicher Wässer mit grosser Sorgfalt verfahren worden.

Die mehr erwähnte Verordnung verlangt von den badischen Apothekern, dass das zu schwach befundene oder beim Aufbewahren zu schwach gewordene Kirschlorbeerwasser ebenfalls wiederholt rectificirt oder das Fehlende an Blausäure durch ein sehr concentrirtes Kirschlorbeerwasser ersetzt werden solle. Wenn aber letzteres im allgemeinen Handel nicht zu haben ist, und wenn es an Blättern überhaupt fehlt, so dürfte wohl nichts anderes übrig bleiben, als das zu schwach gewordene Wasser geradezu durch neues zu ersetzen; oder man müsste eine grössere Quantität des Wassers durch Rectification so zu concentriren versuchen, dass es zu einem sehr concentrirten Wasser würde.

Nach diesem Allen erscheint nun auch die Nachbildung des Kirschlorbeerwassers empfehlenswerth. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 275—288.)

Einige Versuche über das Wesen der Fäulniss und Gährung, von Helmholtz.

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um theils die Richtigkeit des Satzes zu zeigen, dass in ausgeglühter Luft keine Fäulniss Statt finde, theils aber auch den Grund dieser Erscheinung etwas näher zu erforschen. Der Verf. bediente sich dabei folgender Methode:

Ein Glaskolben, der verschiedene organische Substanzen, Theile von Thieren, Fleischstücke, klare Leimlösung oder Traubensaft enthielt, wurde durch einen ganz mit Siegellack überzogenen Kork verschlossen, durch welchen zwei dünne, rechtwinkelig bebogene, dicht neben einander verlaufende Glasröhren führten, deren eine in eine enge Spitze ausgezogen, die andere aber horizontal in einem rechten Winkel abgebogen war, um als Saugrohr zu dienen. Nachdem die Flüssigkeit des Kolbens so weit zum Kochen gebracht war, dass aus beiden Röhren die Dämpfe stark ausströmten, wurde die eine durch

Digitized by Google

etwas Siegellack geschlossen und die andere während des Erkaltens des Kolbens durch eine Spiritusflamme an einer Stelle bis zum Glühen erhitzt, und nach vollständiger Erkaltung wurde mit der Flamme bis zum Ende des Rohrs allmälig hinabgegangen und das letztere gleichfalls mit Siegellack verschlossen. Die dabei eingeströmte Luft war meist bald nach der vollendeten Abkühlung vollständig ihres Sauerstoffes beraubt. Waren die angewandten Flüssigkeiten klar, z. B. Glutinlösungen, so entstand dabei ein ganz geringer Niederschlag, übrigens blieb die Flüssigkeit ungeändert. Um nun neuen Sauerstoff hinzuzubringen, erhitzte man die beiden nebeneinanderlaufenden Röhren an einer Stelle, öffnete dann beide Enden und sog leise durch das zweite gebogene Rohr die Luft aus dem Kolben aus, wobei von aussen neue durch die enge Oeffnung des ersten langsam einströmte und die erhitzte Stelle desselben passirte. Auf diese Art konnten beliebige Quantitäten Luft in beliebigen Zwischenzeiten hineingeschafft werden. Die einzige Veränderung, die an den organischen Materien sichtbar wurde, war eine geringe Vermehrung des Niederschlags; übrigens waren dieselben selbst in den heissesten Zeiten des Sommers nach 8 Wochen an Geruch, Geschmack, Ansehen und in ihrem Verhalten gegen Reagentien unverändert; liess man aber auch nur eine geringe Menge ungeglühter Luft ein, oder war der Verschluss des Kolbens nicht ganz fest, so entstand meist schon nach 2 bis 4 Tagen Fäulniss in ihren gewöhnlichen Erscheinungen mit Infusorienbildung.

Als das empfindlichste Reagens gegen die Fäulniss zeigte sich für diese und andere Versuche eine mit Lakmus gefärbte klare Glutinlösung; denn ehe noch durch den Geruch die Fäulniss mit Sicherheit erkannt werden konnte, äusserte sie sich schon durch eine Desoxydation und Entfärbung des Pigments. Die Farbe des letzteren stellt sich schnell wieder her, wenn man die Flüssigkeit in flachen Gefässen der Luft aussetzt, oder sie mit derselben schüttelt; in geschlossenen oder engen Gefässen verschwindet sie aber sehr bald wieder, bleibt dagegen, wenn man die Fäulniss durch Kochen unterbricht, unverändert, bis die letztere wieder von Neuem eintritt. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass sich die Flüssigkeit auch ohne Fäulniss entfärbt, wenn sich darin feste Fleischtheile befinden, oder durch Oxydation eine grössere Menge eines festen Niederschlages gebildet wird, weil sich dann der Farbstoff mit diesem verbindet; dann färbt sich die Flüssigkeit auch durch Sauerstoffzutritt nicht wieder. Mit dem Mikroskope findet man in der durch Fäulniss entfärbten Flüssigkeit eine fein granulirte Masse, welche sich bei 400maliger Vergrösserung als eine Zusammenhäufung kleiner Kügelchen erkennen lässt, und grössere stabförmige Thiere, welche sich langsam und um ihre Längenaxe rotirend fortbewegen.

Uebrigens darf man das hier aufgefundene Factum zunächst nur auf die Zersetzungen der stickstoffhaltigen näheren Organbestandtheile der lebenden Wesen beziehen, namentlich auf die proteïnhaltigen und leimartigen Verbindungen, indem die langsamen Zersetzungen anderer

Digitized by Google

Stickstoffverbindungen (der Verf. untersuchte Harnstoff und Blausäure) unabhängig vom Zutritt der Luft auch in verschlossenen und ausgekochten Gefässen vor sich gehen. In Harn, welcher in ausgekochte Gefässe eingeschmolzen ist, zersetzt sich der Harnstoff ohne die andern stickstoffigen Bestandtheile.

Um noch auf eine andere Methode die Einwirkung des Sauerstoffes auf organische Stoffe zu untersuchen, schloss H. Fleisch, Leimlösungen, Traubensaft ausgekocht ein und bewirkte durch einen mittels Platindrähte hindurchgeleiteten elektrischen Strom eine Wasserzersetzung, aber auch hier war das entwickelte Sauerstoffgas nicht im Stande, Fäulniss oder Gährung hervorzubringen.

Aus allen diesen Experimenten geht hervor, dass weder der Oxydationsprocess, noch die der Fäulniss ähnliche freiwillige Zersetzung des Harnstoffes, noch die mächtige chemische Bewegung, welche durch den elektrischen Strom hervorgerufen wird, im Stande sind, die Fäulniss oder Gährung einzuleiten. Auch kann keiner der gewöhnlichen, durch Siedhitze nicht veränderlichen Bestandtheile der Atmosphäre den Anstoss geben, weder Stickstoff noch Kohlensäure, noch Wasserstoff oder das neuerdings von Liebig nachgewiesene Ammoniak. Uebrig bleiben nur noch zwei Substrate, denen wir diese Wirkung zuschreiben können, nämlich die in der Luft verbreiteten Exhalationen fauliger Substanzen, wie sie von Liebig zugleich mit dem Ammoniak aus dem Regenwasser abgeschieden sind, oder die Keime organischer Wesen.

Die Frage, welches dieser Agentien das wirksame sei, hat eine grosse Wichtigkeit nicht nur für die organische Chemie, sondern auch für die Lehre von den Contagien und Miasmen erlangt. H. hat deshalb fäulnissfähige Stoffe so abzusperren gesucht, dass der Zutritt auch noch so kleiner fester Körperchen, wie es die Keime mikroskopischer Organismen sind, verhindert werde, nicht aber der von flüssigen oder gasförmigen Stoffen. Durch chemische Mittel konnte die Trennung beider Agentien nicht gelingen, weil dieselben stets Fäulniss und Leben zugleich zerstören, aber sie ist vollständig auf rein mechanischem Wege gelungen, indem man in abgesperrte fäulnissfähige Flüssigkeiten durch eine Blase hindurch mittels der Endosmose faulende Flüssigkeiten oder reines Wasser eintreten liess. Zu diesem Ende überband man eine Oeffnung einer tubulirten Vorlage mit einem Stück Blase und leitete aus der anderen eine Glasröhre mit ausgezogener Spitze heraus, brachte die zu untersuchenden Substanzen in der Vorlage zum Sieden, erhitzte während der Abkühlung derselben das Rohr, schmolz es endlich zu und setzte die Blase in eine fäulnissfähige Flüssigkeit oder in Wasser. Oder man füllte ein etwas weites Reagirgläschen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ganz an, band eine Blase mit Einschluss möglichst weniger Luft über, erhitzte es vorsichtig bis 100° C., wobei sich die kleinste Schadhaftigkeit der Blase durch Austritt der innen stark gepressten Flüssigkeit zu erkennen gab, und stellte es nach vollendeter Abkühlung umgekehrt in eine andere Flüssigkeit. Die Fäulniss trat in diesen Fällen in der eingeschlossenen Substanz fast eben so schnell ein, wie in einer nicht

Digitized by Google

abgesperrten, gab sich durch den bekannten widerlichen Geruch und Geschmack, durch Entfärbung des Lakmus, Entwicklung von Gasarten aus Proteïnverbindungen, durch Verwandlung des Leims in extractive Materien zu erkennen, dagegen ist das Ansehen einer auf diese Weise faulenden Flüssigkeit ein durchaus anderes; dieselbe bleibt nämlich vollkommen klar, Fleischstücke zerfliessen nicht zu einem trüben Brei, sondern behalten trotz der von ihnen ausgehenden Gasentwicklung vollständig ihre Structur, sogar bis zu den Querstreifen der Primitivbündel, werden consistenter, wie ganz hartgekochtes Eiweiss, und bei der mikroskopischen Untersuchung findet man nicht die geringste Spur von Infusorien oder regelmässigen feinen vegetabilischen Bildungen, die sich sonst in so grosser Menge zu zeigen pflegen. Das hier nicht blos eine Transfusion der Fäulnissproducte von aussen in den inneren Raum sattfindet, lässt sich am besten daran erkennen, dass die Gasentwicklung von Fleischstücken, sobald sie einmal angefangen hat, nicht aufhört, auch wenn man das Gefäss aus der äussern Flüssigkeit herausnimmt und die Blase durch eine Schicht Siegellack vor der Berührung mit der Luft schützt. Das hierbei entwickelte Gas wird zu $^2/_3$ von kaustischem Kali absorbirt und schwärzt schnell eine Bleisalzlösung. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Fäulniss unabhängig von dem Lebensprocesse bestehen kann und nur in der Form durch diesen geändert wird, dass zu ihrer Einleitung der Zutritt faulender Flüssigkeiten oder Dünste hinreicht, und dass organische Wesen nur dann entstehen, wenn die Möglichkeit des Zutritts fester Körper (also auch organischer Keime) vorhanden ist.

Dieselben Versuche wurden an Weinmost angestellt, wobei man die den eingeschlossenen Most abschliessende Blase in eben solchen gleichfalls ausgekochten Most stellte. Letzterer ging in 36 bis 48 Stunden in heftige Gährung über, die in 8 Tagen grösstentheils vollendet war, der abgesperrte Most dagegen zeigte durchaus keine Veränderung, keine Hefebildung und keine Gasentwicklung. Durch Endosmose vermehrte sich sein Volumen etwas, und er nahm einen leicht weinigen Geruch und Geschmack an; entfernte man die äussere Flüssigkeit, so nahm sein Volumen nicht weiter zu, auch war im Verlaufe von 8 Tagen durchaus keine weitere Veränderung zu bemerken. Wurde nach Ablauf dieser Zeit das Gefäss geöffnet, so trat die Gährung später nicht so leicht ein, wie in ganz frischem Most, entwickelte sich aber sehr schnell beim Zusatz der geringsten Menge gährender Flüssigkeit. Die weinige Gährung ist demnach an den Zutritt eines festen Körpers gebunden, der durch die Blase zurückgehalten wird, und unter welchem wir uns nur die Hefe denken können, deren vegetabilische Natur nicht mehr zu bezweifeln ist. Dem Fäulnissprocesse entspricht in den Fruchtsäften die sogenannte schleimige Gährung, welche mit üblen Gerüchen und meist mit Schimmelbildung verbunden ist und unter solchen Umständen eintritt, welche die Ausbildung der weinigen Gährung verhindern. (*Müller's Arch.* 1843. *p.* 453 *ff. durch Journ. f. prakt. Chem. XXXI. p.* 429—437.)

Digitized by Google

Ueber neue indische Arzneimittel, von O'Shaughnessy.

Folgendes sind einige im *Med. chir. Review.* 1843. *April* enthaltenen Auszüge aus dem kürzlich erschienenen *Bengal Dispensatory* von O'Shaughnessy, welches auf Befehl der ostindischen Compagnie ausgearbeitet wurde.

Die Wurzel von *Thalictrum foliosum* ist bei verschiedenen Fällen von Wechselfieber und als Tonicum bei der Genesung von hitzigen Krankheiten angewendet. 5 Gr. des Pulvers oder 2 Gr. des wässrigen Auszuges, 3 mal täglich, verhüteten theils, theils mässigten sie die Anfälle unter dem Gefühle der Wärme in der Oberbauchgegend und allgemeiner Stärkung. Das Mittel verdient als Febrifugum und Tonicum alle Beachtung.

Die Wurzel von *Coptis tecta*, zu 5—10 Gr. des Pulvers oder zu 1 Unze des Aufgusses bereits sehr gebräuchlich als ein Digestivum und reines Tonicum, besonders für Genesende.

Wurzeln und Stengel von *Cocculus cordifolius* (Guluncha der Bengalesen), einer der gewöhnlichsten und werthvollsten Pflanzen Indiens, werden von den Eingebornen in Bengalen, gemischt mit saurem Reis (oder) Grütze und Zucker gegen Harnverhaltung bei Gonorrhöe benutzt. Der Geschmack ist bitter, die Heilkraft in chronischen Rheumatismen und secundären Syphilisleiden bewährt; die Wirkung sehr diuretisch und tonisch.

Wurzel und Rinde von *Berberis lycium* wird im wässrigen Auszuge in den Hügelbezirken Indiens unter dem Namen Rusot benutzt, es ist das λόχον ἰνδικον des Dioscorides. In Gaben zu ½ Drachme, 3—4 mal täglich mit Wasser verdünnt, wirkt es Fieber vertreibend, erzeugt Wärme im Magen, vermehrte Esslust, bessere Verdauung und gelind aber sicher Leibesöffnung. Die Haut ist während der Wirkung feucht. In mehr als 30 Fällen von Dreitägigen, zum Theil mit Milzleiden, ward das Fieber im Durchschnitt nach 3tägigem Gebrauche des Rusot besiegt; von 8 Viertägigen heilte das Mittel 6 Fälle, die Quotidianen widerstanden ihm niemals. Kopfweh oder Verstopfung trat nicht ein, wohl aber wurden die Complicationen durch chronische Ruhr oder Leberentzündung dadurch verschlimmert. Es ist ein wichtiger Zusatz zu unserem Heilvorrathe.

Das wesentliche Oel von *Dipterocarpus laevis*, einheimisch Grugun genannt, stimmt ausserordentlich mit dem Copaivbalsam überein. Er ersetzt diesen nach vielen Versuchen überall. Man giebt es zu 10—20 Tropfen drei und mehre Mal täglich. Es erzeugt Wärme, Aufstosen, bisweilen leichtes Abführen. Der Urin erhält davon den Terpenthingeruch und wird reichlicher. Einige hartnäckige Tripperfälle, die dem Balsam und den Cubeben widerstanden hatten, wurden dadurch geheilt.

Azadirachta indica ist ein Baum, dessen Theile sämmtlich, besonders aber die Rinden, bitter sind. Die Rinde ist zugleich zusammenziehend, das Blatt bitter und ekelerregend, aus der reifen Fruchtschale gewinnt man ein sehr bitteres fettes Oel, der Stamm

Digitized by Google

giebt Gummi, und in jungen Bäumen einen der Gährung fähigen Zuckersaft. Das Oel soll wurmwidrig sein und wird äusserlich gegen faule Geschwüre, so wie zu Linimenten bei Rheuma und krampfhaften Anfällen und bei Kopfweh von Sonnenstich gebraucht. Die weinige Flüssigkeit soll magenstärkend sein, die Gabe ist 1½ Unze früh. Dr. Whitr in Bombay gebrauchte die Rinde als Ersatz für China und mit Erfolg. Die Abkochung der Blätter leistete dem Herrn Skipton in einem Falle von Hysterie gute Dienste.

Calotropis gigantea. Das Pulver der Rinde der Wurzel zu ½—1 Drachme erregt Erbrechen mit vielem Ekel und in dem Drittel der Fälle mit Abführen. Zu 2 bis 5 Gran halbstündlich wirkt es ekelerregend, sehr schweisstreibend, ziemlich abführend.

Der gepulverte Same von *Pharbitis caerulea* zu 30 bis 40 Gr. führt gut ab. Die Wirkung trat unter 100 Fällen 94 mal ein, 5 mal mit Erbrechen, 15 mal mit Kneifen; durchschnittlich mit 5 Stuhlgängen auf 2½ Stunde, und 1 Sunde nach dem Einnehmen. Das Alkoholextract, aus Oel und Harz bestehend, ist eine treffliche Pillenmasse und hält sich viele Monate. Es wirkt in Gaben von 10 Gran, wie die Jalappe, schnell und stark, und ist fast geschmacklos. Es ist sehr wohlfeil. (*Simon's Beitr. u. s. w. Bd.* 1. *p.* 603—605.)

Kleinere Mittheilungen.

Dr. Baader's Scammoniumpräparat (*Resina Scammonii*). Der verstorbene Verf. wendete schon seit 1781 ein gereinigtes Scammoniumharz an, hielt aber die Vorschrift geheim, die er bei der Bereitung befolgte. Dr. Wimmer theilt sie gegenwärtig mit. Das gepulverte Scammonium wird einen Finger hoch mit höchst rectificirtem Weingeist übergossen, 8 Tage unter öfterem Umschütteln in dem verbundenen Glase stehen gelassen, dann filtrirt, die Flasche und das Filter noch mit etwas höchst rectif. Weingeist nachgespült, aus dem klaren Filtrate das Harz durch Wasser gefällt, der Weingeist abdestillirt, das erhaltene Harz so oft mit reinem Wasser abgewaschen, bis sich aller eigenthümliche Geschmack verloren hat, und dann in flachen Schalen vorsichtig getrocknet. Baader gab das Harz erst flüssig mit *G. arab.*, *Bals. canad.*, *Sap. Venet.* und *Syrup. Amygdal.*; später trocken mit Bisquit als Drasticum in der Kinderpraxis. Es wirkt in kleinen Gaben sicher purgirend, ohne übel zu schmecken und Brechen zu erregen. Auch als Wurmmittel ist es vorzüglich. Gabe 2 Gran bei kleinen Kindern, bei Erwachsenen 8 Gran; vielleicht am besten nur mit Zucker in Pulvergestalt. Sonst auch eine Masse, die aus ʒj *Resin. Scammon.*, *gr.* V *Sap. Venet.*, *gr.* LV *Sacch. albiss.* und ʒj gep. Bisquit unter Zusatz von etwas Wasses gemischt und dann wieder getrocknet wird. Dieselbe enthält per Drachme 6 Gran *Resina Scammonii.* Das Scammoniumharz ist zu beziehen aus der Widmann'schen und Haubger'schen Apotheke in München. (*Neue med. chir. Zeitung.* 1844. *No.* 17.)

Aqua amygdalarum amararum wird von Bolle so bereitet, dass er die gepressten Mandeln mit der ganzen Wassermenge zu einer Emulsion an-

Digitized by Google

stöst, diese in einem mit durchstochner Blase überbundenen Gefässe 3 mal 24 Stunden lang bei 20—40° R. unter öfterem Umschütteln digeriren lässt, darauf nebst der vorgeschriebenen Menge Alkohols und mit einigen Glasscherben in die Destillirblase giebt und bei vorsichtigem aber raschem Feuer destillirt. Das Destillat giebt per Unze 2½—4 Gran Cyansilber. Alte Mandelkuchen geben stets ein geringhaltigeres Wasser. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 30—32.)

Ueber Darstellung weinsauren Eisenoxyduls machte Bolle einige Beobachtungen. 4 Theile Eisenvitriol und 3 Theile Weinsäure lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur klar in Wasser auf, beim Erhitzen scheidet sich weins. Eisenoxydul als bläulichweisses Pulver ab, verschwindet aber beim Erkalten wieder. Man kann daher nur durch Sieden des Gemenges, rasches Absetzenlassen, Abgiessen, öftere Wiederholung dieser Operation und Auswaschen der Niederschläge mit siedendem Wasser die Verbindung sammeln. Leichter, und zwar als olivengrünes Pulver, erhält man das weins. Eisenoxydul durch Zersetzung von Eisenchlorür mit neutr. weins. Kali. Das auf beide Arten erhaltne Präparat ist im lufttrocknen Zustande wasserfrei und giebt 40—40,6 p. c. Eisenoxyd. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 33—35.)

Bildung von Eisenchlorür durch Aether. Nach Jonas kann man die Reduction des Eisenchlorids durch Aether zu Chlorür zu Darstellung eines sehr reinen krystallisirten Eisenchlorürs benutzen, welches sich in Weingeist ohne alle Abscheidung von Oxyd auflöst und daher zu Darstellung der *Tinct. ferri muriat. Ph. Bor.* sehr geeignet ist. Stellt man eine Auflösung von gleichen Theilen Eisenchloridhydrat und Aether in das Licht, so wird sie bald grasgrün, es scheiden sich feine grüne Krystalle von Eisenchlorür mit 23 p. c. Wasser ab. Giesst man ab und setzt die Krystallisation fort, so krystallisirt alles Eisen, zuletzt in farblosen Krystallen von wasserfreiem Chlorür, vollständig heraus. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 36.)

Tartarus ammoniatus wird nach Vreling in schönen Krystallen erhalten, wenn man die mit etwas Aetzammoniak versetzte Lösung von *Tartarus depur.* und *Ammon. carb.* in den gehörigen Verhältnissen, ganz wie bei Bereitung des *Cupr. sulph. ammon.* mit der doppelten Menge Weingeist übergiesst und stehen lässt. Der Weingeist ist leicht wieder zu gewinnen. (*Archiv der Pharm. XXXVII. p.* 38.)

Narkotische Extracte. Müller in Elstra ist der Ueberzeugung, dass die nach Vorschrift der *Pharm. Sax.* und *Boruss.* mit der gehörigen Vorsicht bereiteten Extracte den im Vacuo abgedampften durchaus nicht nachstehen können. Er lässt die ausgepressten Säfte in einem irdenen Gefässe aufwallen, erschöpft das Coagulum und den Krautrückstand durch Weingeist von 0,845, destillirt den Weingeist in einer Glasretorte bis auf ½ ab, dampft nun sowohl diesen Rückstand, als die ausgepressten Flüssigkeiten in kleinen Mengen in einem auf die Destillirblase aufgesetzten Dampfapparate bei + 45° ab, und zwar die geistige Flüssigkeit zu dünnerer, die wässrige zu dickerer Extractconsistenz und vermischt dann beide. Die Extracte fallen stets schön grün und sehr wirksam aus. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 40—43.)

Destillirte Wässer. Müller in Elstra bekennt bei Darstellung destillirter Wässer (für ½ Jahr) nach Vorschrift der Pharmakopöe nie auf einen

Digitized by Google

Uebelstand gestossen zu sein. Die Wässer halten sich, wenn die Thongefässe vorher gut gereinigt sind und gut verpfropft werden, 2 Jahre lang. Solche Wässer indessen, welche länger als ½ Jahr vorräthig gehalten werden müssen, z. B. *Aq. Rubi Idaei* bereitet der Verf. von 4facher Concentration, setzt ⅓ ihres Gewichts Weingeist zu und verdünnt beim Dispensiren mit destill. Wasser. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 43.)

Eisensäurebildung. Wird eine Lösung von Eisenchlorür in Aetherweingeist oder Weingeist allein nach Jonas im Sonnenlichte mit feuchtem Eisenoxydhydrat digerirt, so löst sich ziemlich viel davon auf; die Lösung geht an der Luft momentan in eine kirschrothe Flüssigkeit über und setzt dann Eisenoxyd ab; im Sonnenlichte kehrt sie in den frühern Zustand zurück. Geiseler vermuthet, dass das Eisenoxydhydrat noch alkalihaltig gewesen sei. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 37.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

Einem hochgeehrten pharmaceutischen Publicum erlaube ich mir die ergebene Anzeige zu machen, dass ich hier in **Breslau** unter der Firma: **J. H. Büchler et Comp.** eine **Hauptniederlage sämmtlicher Geräthe, Apparate und Instrumente für Pharmacie, Chemie, Physik und Botanik, verbunden mit einer pharmaceutischen Versorgungsanstalt zu Vermittlung von Apothekenkäufen und Verkäufen, so wie zur Unterbringung von Gehülfen und Lehrlingen** errichtet habe. Ich habe mein Etablissement auf die solidesten Principien gestellt, und bitte ergebenst, mich mit hierher gehörigen Aufträgen zu beehren, die ich stets bemüht sein werde auf das prompteste und gewissenhafteste auszuführen.

Breslau, im Mai 1844. ***J. H. Büchler***, *Apotheker.*

Erschienen ist:

Codex der Pharmakopöen. Sammlung deutscher Bearbeitungen aller officiell eingeführten Pharmakopöen und der wichtigsten Dispensatorien.

I. Section. Norddeutsche Pharmakopöen. 1stes Bdchen. Pharmakopöe für Schleswig und Holstein. 18 Ngr.

VII. Section. Aussereuropäische Pharmakopöen. 1stes Bdchen. Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika. 12 Ngr.

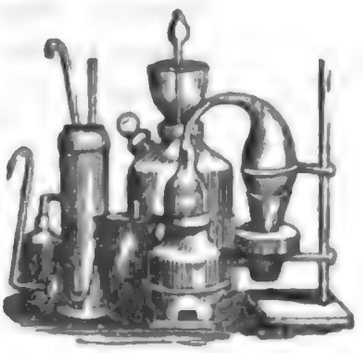
Ein ausführlicher Prospectus über diese Unternehmung ist heutiger Nummer des Centralblattes beigefügt.

Leipzig, den 29. Mai 1844. ***Leopold Voss.***

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



5. Juni 1844. № 24.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kalium, Natrium, Zink, Nickel, Eisen, Zinn u. Cadmium, von FORDOS u. GÉLIS. — Einige Beobachtungen über Jodüre, von LABOURÉ. — Ueber die Zersetzung des Wachses durch Salpetersäure und Aetzkali, von DESCHAMPS. — Einwirkung der Salpetersäure und Chlorsäure auf wasserzersetzende Metalle, von FORDOS u. GÉLIS. — Ueber die Bereitung der Salben, von DESCHAMPS. — Ueber Darstellung des Gerbstoffs, von DOMINÉ. — Einige Versuche mit dem Magensafte eines Hundes, von LASSAIGNE. — Ueber die Einwirkung reducirbarer Metallsalze auf unterschwefligs. Natron, von FORDOS u. GÉLIS.

KL. MITTH. Phosphoroxyd. — Angebliche Benzoësäure von *Radix Inulae.* — *Syrupus Rubi Idaei.* — *Cachalagua.* — Analyse eines Bezoars, von BAUMANN. — Japanische Mandeln. — Charakteristische Reaction für Strychnin. — Aromatischer Spiritus. — Analyse der Galläpfel, von GUIBOURT.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kalium, Natrium, Zink, Nickel, Eisen, Zinn u. Cadmium, von FORDOS u. GÉLIS.

Die Verf. sind der Ansicht, dass die Fälle, wo ein Metall, welches zu den wasserzersetzenden gehört, sich in einer Säure ohne Entwicklung eines wasserstoffigen Gases auflöst, einer nähern Untersuchung bedürfen, indem hier schwerlich die Wasserzersetzung ganz fehlen, sondern vielmehr nur durch secundäre Reaction versteckt sein dürfte. Unter die Fälle dieser Art gehört die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Metalle der drei ersten Sectionen THENARD's. Dass Eisen sich ohne Gasentwicklung in schwefliger Säure löst, ist lange bekannt. FOURCROY und VAUQUELIN zeigten, dass dabei ein Gemenge von schwefligs. und unterschwefligs. Salze entstehe. Später nahm man fast allgemein an, es entstehe nur unterschwefligs. Salz. Da dieses aber nach der gewöhnlichen Ansicht ein basisches sein müsste, so glaubte DUMAS die entstehende sauer reagirende Verbindung sei vielmehr ein schwefelsaures Schwefelmetall nach AMPERE. PERSOZ endlich nahm an, die schweflige Säure könne sich, wie ein einfacher Körper, direct mit Metallen verbinden. Die Verf. haben jedoch gefunden, dass keine dieser Annahmen ganz richtig ist. Der

Digitized by Google

wahre Vorgang ist nach ihnen folgender: Bei Berührung der schwefligen Säure mit dem Metalle wird vor allen Dingen das Wasser zersetzt, es bildet sich ein schwefligsaures Salz und freier Wasserstoff. Letzterer reducirt einen Theil der überschüssigen schwefligen Säure, unter Bildung von Schwefelwasserstoff; ist nun das Metall durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbar, so fällt Schwefelmetall nieder und das überschüssige schwefligsaure Salz bleibt in der Lösung, so beim Zinn und Cadmium. Ist aber das Metall aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar, so zersetzen sich Schwefelwasserstoff und überschüssige schweflige Säure gegenseitig zu Wasser und Schwefel, letzterer überträgt sich auf das schwefligsaure Salz, und es entstehen unterschwefligsaure Salze, so bei den Alkalimetallen, bei Eisen, Zink und Nickel. Dass sich übrigen zuweilen auch Spuren von Schwefelzink und andrerseits etwas unterschwefligsaures Cadmium und Zinn bilden, ist nicht zu verwundern.

Kalium und Natrium. Wirft man diese Metalle in schwefligsaures Wasser, so entwickelt sich Wasserstoffgas und es entsteht schwefligsaures Alkali. Die Reaction ist äusserst heftig. Ruhiger geht die Zersetzung vor sich bei Anwendung einer Legirung von Kalium mit Antimon (die man sich leicht durch Calcination von Brechweinstein bereiten kann, wobei man sich aber vor Detonation hüten muss), oder mit Quecksilber. Diese Legirungen lösen sich langsam unter Entwicklung von Wasserstoff in schwefliger Säure auf; es entwickelt sich kein Schwefelwasserstoff und die Lösung lässt auf Zusatz von Säuren reichlich Schwefel fallen, enthält also unterschwefligsaures Salz. Doch lässt sich die Wasserstoffentwicklung nicht so reguliren, dass die schweflige Säure vollständig zersetzt würde.

Zink. Concentrirte schweflige Säure löst Zinkfeile rasch unter Erhitzung, aber ohne Gasentwicklung auf. Lässt man gutgewaschnes schwefligsauses Gas in Woulf'sche Flaschen streichen, welche mit destillirtem Wasser gefüllt sind und auf deren Boden etwas Zink liegt, so wird das Metall zuerst matt und überzieht sich mit einer grauen Haut, dann färbt sich die Flüssigkeit allmälig intensiv gelb und bleibt so, so lange ein Ueberschuss von schwefligs. Gas zuströmt. Lässt man mit der Gasentwicklung nach oder befördert die Auflösung des Zinks durch Erwärmung, so entfärbt sich die Flüssigkeit wieder, während sie im ersten Falle einen weissen 'verigen Niederschlag absetzt. Lässt man über Nacht ruhig stehen, so verwandelt sich das Pulver in weisse, glänzende, prismatische Krystalle. Auch beim Concentriren der Flüssigkeit, wobei sich reichlich schwefligsaures Gas entwickelt, erhält man diese Krystalle.

Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, leichtlöslich in schwefliger Säure, durchsichtig, farb- und geruchlos; durch Säure werden sie unter Entwicklung von schwefliger Säure und ohne Absatz von Schwefel gelöst, die salzsaure Lösung wird von Chlorbaryum nicht gefällt; in der Wärme geben sie erst Wasser, dann schweflige Säure und einen Rückstand von reinem Zinkoxyd.

Digitized by Google

Trocken halten sie sich gut, im feuchten Zustande an der Luft gehen sie in schwefelsaures Salz über. Man bestimmte das Zinkoxyd durch Calcination, die schweflige Säure nach vorgängiger Oxydation durch Jod als Schwefelsäure. Man erhielt:

Zinkoxyd	44,55	1	44,557
Schweflige S.	35,50	1	35,520
Wasser	19,95	2	19,923
	100,00		100,000

Die vom schwefligsauren Zinkoxyd getrennte Mutterlauge ist klar, farb- und geruchlos, frei von Schwefelsäure, wenn sie nicht an der Luft gestanden hat. Verdampft man sie im Wasserbade, so trübt sie sich und riecht wieder nach schwefliger Säure, bei freiwilliger Verdampfung bleibt sie geruchlos und giebt Krystalle von schwefelsaurem Zinkoxyd, während in der Mutterlauge ein auch in Alkohol lösliches, beim Abdampfen sich zersetzendes, mit Säuren Schwefel abscheidendes Salz bleibt. Bei Untersuchung der Flüssigkeit fand sich, dass aus 10 Maasstheilen derselben vor Oxydation mit Salpetersäure 0,518, nach der Oxydation 3,977 schwefelsaurer Baryt, ferner 0,6578 Zinkoxyd erhalten wurde, und dass ein gleiches Maass 0,815 Jod absorbirte und dann 0,627 schwefels. Baryt gab. Die Flüssigkeit ist also ein Gemenge von Schwefelsäure, schwefligs. und unterschwefligs. Zinkoxyd. Zieht man von der ganzen Menge des schwefelsauren Baryts die 0,627 ab, welche aus schon fertiger Schwefelsäure und aus der schwefligen Säure herrühren, so bleiben 3,07 — 0,423 Schwefel; zieht man ferner von Zinkoxyd jene Menge ab, welche 0,178 Schwefelsäure und 0,029 schweflige Säure sättigen würde — 0,2163, so bleiben 0,4415 Zinkoxyd; Schwefel und Zinkoxyd verhalten sich also wie 2 : 1, wie in den Hyposulfiten. — Durch Behandlung der Flüssigkeit mit Alkohol kann man das schwefels. u. schwefligs. Zinkoxyd in Flocken abscheiden und das Filtrat ist eine reine Lösung von unterschwefligs. Zinkoxyd, in welcher Zinkoxyd, Schwefel und absorbirtes Jod sich wie 2 : 4 : 1 verhalten, die sich aber ausserordentlich leicht, selbst in verschlossenen Gefässen, verändert.

Die Schwefelsäure ist ein Nebenproduct der Einwirkung der Luft, und Schwefelwasserstoff entwickelt sich nur, wenn die schweflige Säure unrein ist, also sind die einzigen ursprünglichen Producte der Reaction von schwefliger Säure auf Zink schwefligs. u. unterschwefligs. Zinkoxyd ($ZnO, SO_2 + ZnO, S, O_2$).

Wenn man, statt wie oben zu verfahren, Zink in eine Lösung von schwefliger Säure wirft, so ist die Reaction sehr langsam, und neben dem schwefligs. Zinkoxyd setzt sich auch etwas Schwefelzink ab.

Wenn man die Lösung des unterschwefligs. Zinkoxyds erwärmt, so trübt sie sich, entwickelt viel schweflige Säure, scheidet Schwefel und ausserdem ein weisses Pulver ab, welches weiter nichts ist, als ein Hydrat von Schwefelzink; dampft man zur Trockne ab, so lässt sich aus dem Rückstande viel schwefelsaures Zinkoxyd ausziehen. Das unterschwefligsaure Zinkoxyd zerfällt also beim Erwärmen

Digitized by Google

in gleiche Atome Schwefel, Schwefelzink, schwefelsaures Zinkoxyd und schweflige Säure. Fast alle unterschwefligsauren Metalloxyde zersetzen sich auf gleiche Weise. Es scheint, als ob sich dabei zuerst trithionsaures Zinkoxyd bilde, was aber sogleich wieder in Schwefel, schwefelsaures Salz und schweflige Säure zerfällt. Dafür spricht, dass, wenn man eine Lösung von unterschwefligs. Zinkoxyd sich selbst überlässt, sie sich immer mehr concentrirt, endlich Schwefelzink (ohne Schwefel) fallen lässt, aber dabei weder trübe wird, noch schweflige Säure entwickelt; letzteres tritt erst nach längerer Zeit ein.

Nickel löst sich in schwefliger Säure ohne Gasentwicklung mit schön grüner Farbe auf; die Lösung setzt beim Abdampfen schwefligsaures Nickeloxyd ab, welches 30,5 p. c. Nickeloxyd enthält und 101,8 p. c. Jod absorbirt. Die Mutterlaugen sind gelblichgrün, werden von Säuren unter Abscheidung von Schwefel zersetzt und geben beim Erhitzen schweflige Säure, Schwefel, Schwefelnickel und schwefelsaures Nickeloxyd.

Eisen löst sich mit Hinterlassung seines Kohlenstoffgehalts unter ganz gleichen Erscheinungen in schwefliger Säure auf, wie Zink; die frisch bereitete Lösung enthält Eisenoxydul. Beim Concentriren giebt sie schwefligs. Eisenoxydul in blassgrünen Krystallen oder als weisses Pulver; dass Salz wird aber ausserordentlich schnell röthlich, indem es sich oxydirt. Verstopft man dann die Flasche und lässt die Krystalle in der Mutterlauge stehen, so entfärben sie sich wieder. Nimmt man die Verdampfung im Vacuo vor und trocknet die Krystalle erst zwischen Fliesspapier und dann im Vacuo, so lassen sie sich analysiren, wenn man rasch verfährt. Das Salz ist $=$ FeO, SO_2, 3HO. — Nach Abscheidung des schwefligsauren Eisenoxyduls giebt die Flüssigkeit zuweilen noch eine zweite Krystallisation; diese Krystalle sind viel beständiger, lassen sich jedoch nur bei völligem Luftausschluss unverändert isoliren; sie sind unterschwefligs. Eisenoxydul. Die vom schwefligsauren Eisenoxydul getrennte Flüssigkeit ist klar, farb- und geruchlos; an der Luft färbt sie sich langsam, beim Concentriren an der Luft giebt sie selten Schwefeleisen, sondern nur Schwefel und schweflige Säure; im Vacuo concentrirt zersetzt sie sich wie die Lösung des unterschwefligsauren Zinkoxyds. Auch hier lässt sich die Bildung eines trithionsauren Salzes nicht verkennen.

Cadmium löst sich in schwefliger Säure ohne Gasentwicklung, aber die Flüssigkeit trübt sich zuletzt, und setzt einen reichlichen Niederschlag von Schwefelcadmium ab. Die überstehende Flüssigkeit ist von sehr complexer Zusammensetzung; sie setzt beim Concentriren ohne Erwärmung schwefligs. Cadmium in kleinen, schwerlöslichen, weissen Krystallen ab, welche 55,95 p. c. Cadmiumoxyd enthalten $=$ CdO, SO_2, 2HO. Die Mutterlauge setzt beim Concentriren erst Schwefelcadmium ab, und erst später zerfällt sie in Schwefel, schweflige Säure und schwefelsaures Salz.

Zinn wird viel langsamer angegriffen und bedeckt sich ohne Gasentwicklung mit einer anfangs goldglänzenden, später braunschwar-

zen Schicht von Schwefelzinn; die Flüssigkeit enthält ein sehr zersetzbares schwefligsaures Salz und etwas unterschwefligsaures Zinn. Erhitzt man sie unter Luftausschluss, so entwickelt sie schweflige Säure und erstarrt dann zu einer gelatinösen Masse, welche, abfiltrirt und getrocknet, an der Luft in Zinnoxyd übergeht. (*J. de Pharm.* 1843. *Oct. p.* 245—258 u. *Nov. p.* 333—343.)

Einige Beobachtungen über Jodüre, von Labouré.

1) Durch Auflösung von Jod in löslichen Jodüren entstehen keine bestimmten Verbindungen, denn das Product ist stets unkrystallisirbar, färbt die Filter wie freies Jod, wirkt unmittelbar auf Stärke, giebt an Aether Jod ab, giebt mit Schwefelwasserstoffgas unmittelbar Jodwasserstoffsäure und einen Absatz von Schwefel, löst endlich Eisenfeile unter Erwärmung auf.

2) Fast alle löslichen Jodüre, besonders aber Jodkalium, geben bei Behandlung mit Schwefelsäure etwas Shwefelwasserstoffgas zu gleicher Zeit mit schwefliger Säure und Joddämpfen. Diese Reaction ist ziemlich complicirt und es ist dem Verf. noch nicht gelungen, zu zeigen, was aus dem Sauerstoff der Schwefelsäure wird; Jodsäure bildet sich nicht.

3) Die alkalischen Jodüre färben Salzsäure schon in der Kälte, in der Wärme sogar ziemlich dunkel, dabei setzt sich Chlorür ab, was man leicht durch Alkohol abscheiden kann. Jodzink ist schon in der Kälte mit gelber Farbe in Salzsäure löslich. Jodblei wird im Kochen von Salzsäure aufgelöst, die klare röthlichgelbe Lösung setzt beim Erkalten blassgelbe Nadeln ab, welche eine Verbindung von Chlorblei und Jodblei sind, sich aber bei längerem Auswaschen zersetzen. Jodantimon und Jodwismuth sind in Salzsäure mit rother Farbe löslich.

4) Ammoniak verbindet sich mit Jodblei nicht blos auf trocknem, sondern auch auf nassem Wege zu einer weissen Verbindung. Auch die Verbindung des Kupferjodürs mit Ammoniak hat der Verf. auf nassem Wege dargestellt. Er erhielt sie, indem er eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes in Ammoniak nach Levol durch metallisches Kupfer im verschlossenen Gefässe entfärbte, und die entfärbte Lösung unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt mit Jodkaliumlösung mischte. Es bildete sich ein aus prismatischen Krystallen bestehender weisser Niederschlag von Kupferjodür-Ammoniak, der sich nicht ohne Zersetzung trocknen lässt. Die Mutterlauge wird allmälig blau und enthält dann Kupferjodid-Ammoniak.

5) Zinnchlorür zersetzt Quecksilberjodür und verwandelt es in ein grauschwarzes Pulver; Quecksilberjodid wird erst grün, bei Ueberschuss des Zinnchlorürs endlich auch grauschwarz; der Niederschlag besteht aus Quecksilber und Zinnoxyd, die Lösung enthält Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und Zinn.

Digitized by Google

6) Die löslichen Jodüre zersetzen das Quecksilberchlorür schon beim trocknen Zusammenreiben. Das Gemenge wird erst grün, später gelb, endlich roth, und enthält zuletzt Quecksilberkügelchen. Zieht man aus dem noch grünen Gemenge erst den Jodkaliumüberschuss durch Alkohol, dann das Chlorkalium durch Wasser aus, so bleibt ein Gemenge von Quecksilberjodür und Kalomel zurück. Bei hinreichendem Ueberschuss an Jodkalium wird das Quecksilberchlorür vollständig zersetzt.

7) Die meisten Doppeljodüre werden durch Wasser zersetzt, indem sich das positive Jodür auflöst, das negative niederfällt. Nach Boullay soll bei Zersetzung des Quecksilberjodid-Jodkaliums in der Lösung Quecksilberjodür-Jodkalium bleiben; diess ist ungegründet, beim Concentriren der Flüssigkeit krystallisiren Nadeln von unzersetztem Quecksilberjodid-Jodkalium, gemengt mit kleinen Würfeln von Jodkalium. Das Quecksilberjodid-Jodkalium löst in der Siedhitze 1 Atom Quecksilberjodid auf, lässt es aber beim Erkalten in krystallinischer Gestalt wieder fallen.

8) Jodbaryum stellt der Verf. auf folgende Art dar: Er calcinirt Schwerspath mit Kohle, laugt die Masse mit kochendem dest. Wasser aus, lässt absetzen, decantirt, und giesst sogleich eine Lösung von Eisenjodür zu; dabei fällt Schwefeleisen, gemengt mit etwas Eisenoxydhydrat (wegen des Barythydrats) nieder. Wenn eine Probe weder durch Jodeisen noch durch Schwefelbaryum mehr gefällt wird, filtrirt man die farblose Lösung, dampft sie bis zum Salzhäutchen ab und lässt erkalten. Es scheiden sich 6seitige farblose Prismen von Jodbaryum ab, die man nur auf einem Trichter abtropfen lässt, und gleich in einer trocknen, damit ganz anzufüllenden Flasche verschliesst.

9) Jodwasserstoffsaures Ammoniak wird am besten wie Jodkalium dargestellt, indem man statt des kohlensauren Kalis kohlens. Ammoniak oder auch Aetzammoniak anwendet und zwar stets im Ueberschuss. Trotz des Ammoniaküberschusses beim Verdampfen färbt sich doch das Salz zuweilen; man muss dann das gefärbte Salz zerreiben und einige Zeit bei 20—25° einem trocknen Luftstrome aussetzen, wobei sich das Jod verflüchtigt und das Salz weiss wird. Man löst es dann in kochendem Ammoniak bis zur Sättigung auf und lässt die Lösung in einem verschlossenen Glase erkalten. Das Salz schiesst in reinen weissen Würfeln an, die man bei nicht über 25° trocknet und gut aufbewahrt. (*J. de Pharm.* 1843. *Nov. p.* 324—332.)

Ueber die Zersetzung des Wachses durch Salpetersäure u. Aetzkali, von Deschamps.

Einwirkung der Salpetersäure. Der Verf. behandelte 50 Gr. gelbes Wachs mit 125 Gr. Salpetersäure von 40° u. 125 Gr.

Digitized by Google

Wasser in einer Retorte, bis fast alle Säure übergegangen war, wusch dann den Rückstand mit kochendem Wasser und filtrirte nach dem Erkalten. Die gelbe Flüssigkeit gab beim Abdampfen einen Rückstand, aus dem sich leicht Korksäure ausziehen liess. Der Rückstand wurde wieder mit 320 Gr. Salpetersäure übergossen und destillirt; man erhielt ein sehr saures Destillat und einen öligen Retortenrückstand. Ersteres für sich undestillirt gab ein grünlichgelbes Destillat, auf dem ein ölige, stark nach Buttersäure riechende Schicht schwamm. Sättigte man mit Kali, verdampfte zur Trockne und zog den Rückstand mit Alkohol aus, so nahm dieser ein Kalisalz auf, welches ausser Buttersäure noch eine andere flüchtige fette Säure enthielt. Der ölige Retortenrückstand, mit kochendem Wasser behandelt, giebt einen sehr sauren, öligen fettigen Körper. — Bei noch längerer Einwirkung der Salpetersäure auf das veränderte Wachs erhiel man endlich auch Azoleinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure und Bernsteinsäure. Letztere lässt sich noch vor dem Verschwinden aller salpetrigen Dämpfe durch Concentration der sauern Flüssigkeit krystallisirt erhalten.

Einwirkung des Aetzkalis. Der Verf. erhitzte 30 Gr. gelbes Wachs, 60 Gr. Aetzkali und 10 Gr. Wasser in einem eisernen Löffel, bis die Masse beim Erkalten sehr hart wurde. Er liess dann erkalten und übergoss die Masse mit Schwefelsäure; es entwickelte sich viel Kohlensäure und der Geruch nach Buttersäure. Man filtrirte nun, sättigte das Filtrat durch Kali und dampfte ab. Alhohol zog aus dem Rückstande etwas buttersaures Kali aus. — Der Wachsrückstand wurde von Neuem mit 30 Gr. Aetzkali behandelt, und gab nun eine fast ganz in Wasser lösliche Masse; man zersetzte durch Schwefelsäure, wusch den grauen Niederschlag mit kochendem Wasser und zog ihn mit Alkohol aus. Dabei blieb nur ein wenig durch Ulminsäure gefärbte fette Substanz ungelöst. Die alkoholische Lösung liess beim Erkalten Flocken einer Substanz *a* fallen und gab beim Abdampfen einen Rückstand *b* von Wachsconsistenz. Die Substanz *b* wurde mit Kali verseift, die Seife durch Kochsalz abgeschieden, in Wasser gelöst, die Lösung mit vielem Wasser verdünnt. Dabei schied sich eine gallertartige Masse ab, welche getrocknet und mit kochendem Alkohol behandelt wurde. Die alkoholische Lösung wurde filtrirt, verdampft und durch Salzsäure zersetzt. Man erhielt eine bei 59° schmelzende, bei 54° krystallinisch erstarrende fette Säure (Margarinsäure?). Die Flüssigkeit, aus welcher sich durch Wasser das erste fettsaure Salz abgeschieden hatte, enthielt noch eine bei 42° schmelzende, bei 38° erstarrende fette Säure.

Die Substanz *a* wurde ebenfalls verseift. Bei Zusatz von vielem Wasser wurde die Flüssigkeit trübe, setzte aber nichts ab. Man filtrirte, fällte durch salpetersaures Baryt, wusch die Barytseife aus, trocknete sie und zog sie mit kochendem Alkohol aus. Der Alkohol nahm nur sehr wenig auf. Das Unlösliche wurde durch Schwefelsäure zersetzt, mit kochendem Wasser gewaschen, dann mit kochendem Alkohol behandelt. Die filtrirte alkoholische Lösung setzte beim

Digitized by Google

Erkalten einen flockigen, nach dem Trocknen harten und spröden, leicht pulverisirbaren, nicht krystallisirbaren, bei 84° schmelzenden, bei 78° erstarrenden Körper ab. Behandelte man diese mit schwach alkalischem Wasser, so erhielt man eine trübe Flüssigkeit, beim Filtriren ging sie klar durch und liess auf dem Filter eine weisse gallertartige Substanz, welche sich im Wasser vertheilte und erst nach Zusatz von etwas Säure oben abschied. Mit Aetzkali quillt diese Substanz auf, wird durchscheinend und gibt mit heissem Wasser einen dicken Schleim, der aber beim Verdünnen mit Wasser durchs Filter geht.

Fertig gebildete Säuren des käuflichen Wachses. Der Verf. behandelte weisses Wachs von Paris mit kochendem Alkohol von 90° bis das Wachs eine Jodkaliumlösung nicht mehr färbte. Er destillirte den Alkohol von der sauer reagirenden Lösung ab, und erhielt einen sehr sauren, fetten, weichen, gelblichen Rückstand (16 Gr. aus 250 Gr. Wachs). Dieser wurde mit der Hälfte seines Gewichts Aetzkali verseift, die Seife durch essigsaures Blei zersetzt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit kochendem Alkohol behandelt; dabei blieb nur sehr wenig ungelöst; das Gelöste schied sich aber theils von selbst beim Erkalten ab, theils erst beim Verdampfen des Alkohols. Der erste Theil des Bleisalzes wurde durch Aether gereinigt, dann durch Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene fette Säure mit kochendem Wasser gewaschen und in Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten setzte sich ein flockiger Körper ab, welcher sich ganz wie die bei Behandlung des Wachses mit Aetzkali erhaltne nicht verseifbare Substanz verhielt. Durch Abdampfen gab der Alkohol einen gelben, weichen Rückstand, aus dem sich durch Verseifung, Verdünnung mit vielem Wasser, Zersetzung des abgeschiedenen Salzes mit Salzsäure u. s. w. eine bei 58—59° schmelzende, bei 53—54° erstarrende krystallinische fette Säure (Margarinsäure) darstellen liess.

Aus dem in kaltem Alkohol löslichen Bleisalze schied Salzsäure eine dicke, ölige fette Säure von Wachsgeruch ab. (*J. de Pharm.* 1843. *Sept. p.* 205—210.)

Einwirkung der Salpetersäure und Chlorsäure auf wasserzersetzende Metalle, von Fordos u. Gélis.

Die wasserzersetzenden Metalle lösen sich auch in Salpetersäure und Chlorsäure nur insofern auf, als sie sich auf Kosten des Wassers oxydiren; der Wasserstoffgas wird aber darum nicht entwickelt, weil es auf die Säuren reducirend einwirkt. Das Product dieser Reduction ist bei der Salpetersäure Ammoniak, bei der Chlorsäure Salzsäure; wenn sich daher bei Auflösung der Metalle in Chlorsäure auch Wasserstoff entwickelt, so ist dieser ein Product der Einwirkung der gebildeten Salzsäuren auf das Metall. Auch Chromssäure löst Zink nur unter gleichzeitiger Bildung von Chromoxydul auf.

Digitized by Google

Dass Wasserstoffgas in *statu nascenti* mit Salpetersäure Ammoniak gab, hat schon KUHLMANN gefunden. Durch Auflösung von Kalium und Natrium in Salpetersäure konnte er kein Ammoniak erhalten, weil dabei eine zu starke Erhitzung eintritt. Die Verf. haben bei Anwendung von Kalium-Antimon die Ammoniakbildung deutlich nachgewiesen. Kupfer, Wismuth, Quecksilber, Blei, Silber, Antimon geben kein Ammoniak bei Behandlung mit Salpetersäure. Zink dagegen und Eisen bilden es reichlich. Die Menge des Ammoniaks ist um so grösser, je ruhiger und langsamer die Operation vor sich ging; dabei entwickelte sich salpetersaures Gas. Löst man Zink in 5fach verdünnter Salpetersäure auf, in einem durch Eis und Salz gekälteten Gefässe, so entwickelt sich ein farbloses, an der Luft roth werdendes Gemenge von Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul; is die Säure 20fach verdünnt, so wird das Metall sehr langsam angegriffen, und zwar zuweilen ohne Gasentwicklung, meist jedoch unter Entwicklung eines stickstoffoxydfreien Gases; in letzterm Falle bildet sich mehr Ammoniak. Im Ganzen wird stets wenig Ammoniak im Verhältniss zur Säure gebildet, da ein Theil der ursprünglichen Reductionsproducte als Gas ohne weitere Zersetzung entweicht. Man kann übrigens bei geeigneter Abkühlung durch Behandlung von Salpetersäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure die ganze Salpetersäure in Ammoniak überführen.

Stickstoffoxydulgas giebt durch Wasserstoff in *statu nascenti* kein Ammoniak, wohl aber Stickstoffoxyd und salpetrige Säure. Versetzt man eine mit Stickstoffoxyd gesättigte Lösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydul unter Luftausschluss mit Aetzkali, so entwickelt sich Ammoniak.

Versetzt man eine Lösung von chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure, so wird sie Silbersalze nicht fällen, taucht man aber nur einige Augenblicke ein Zinkblatt hinein, so erlangt sie diese Fähigkeit. — Giesst man verdünnte Chlorsäure über metall. Zink, so findet allerdings eine Gasentwicklung Statt, welche jedoch nicht im Verhältniss der Menge des aufgelösten Zinks steht. Giesst man dagegen eben so verdünnte Chlorsäure auf Eisen, so löst sich das Metall ohne alle Gasentwicklung auf. (*J. de Pharm. Nov.* 1834. *p.* 343—347.)

Ueber die Bereitung der Salben, von DESCHAMPS.

Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen über die am wenigsten veränderlichen Formen der Salben angestellt. Durch die Beobachtung, dass Pappelsalbe gerade sehr haltbar ist, was man am Ende nur dem durch das Fett aufgelösten Harze zuschreiben kann, kam der Verf. auf die Idee, ob sich nicht auch durch ein anderes Harz gleiches erreichen lasse. Er wandte Benzoë an, und fand allerdings, dass auch diese die gewünschte Wirkung hat. Er schlägt also vor, Schweinefett auf folgende Art zuzubereiten: *Graisse benzinée*

Digitized by Google

(*Axungia benzoinata*): 3000 Th. Schweinefett werden mit 120 Th. Benzoë 2—3 Stunden im Wasserbade erwärmt, durchgeseiht und bis zum Erkalten umgerührt. *Graisse populinée* (*Axungia populinata*): 3000 Th. Schweinefett werden mit 500 Th. Pappelknospen u. 250 Th. Wasser erhitzt, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist, dann durch Leinwand geseiht und bis zum Erkalten umgerührt.

Durch Anwendung des Jodkaliums, welches sehr empfindlich gegen veränderte Fette ist, ermittelte der Verf., dass diesen beiden Grundformen der höchste Grad der Unveränderlichkeit zukommt; ihnen am nächsten steht sorgfältig geschmolzne Butter. Man sollte daher nur diese drei als Basen für Salben anwenden, mit Ausnahme trocknender Salben, welche mit Cerat zu bereiten sind und sich auch gut halten, sobald das angewendete Wachs säurefrei war. Letzteres ist allerdings mit vielem Wachse des Handels, z. B. dem Pariser, nicht der Fall, aus dem sich vielmehr durch Alkohol Margarinsäure und eine andere ölige Säure ausziehen lässt, welche wahrscheinlich durch die angewendete Bleichmethode erzeugt worden sind. Einige Salbenformeln des Verf. folgen hier:

Unguentum Kali hydroiodici: 4 *Kali hydriod.*, 4 *Aq. font.*, 30 *Axung. benzoin.* (auch *Axung. populin.* oder *Butyrum*).

Ung. Lyon: 2 Gr. *Oxyd. hydrarg. rubr.*, 32 Gr. *Axung. benzoin.*, 2 gtt. *Ol. Rosar. aether.*

Ung. Régent.: 4 Gr. *Plumb. acet.*, 4 Gr. *Oxyd. hydrarg. rubr.*, 0,5 Gr. *Camphora*, 80 Gr. *Axung. benzoin.*, 8 gtt. *Ol. Rosar. aeth.* Hält sich über ein Jahr unverändert.

Ung. Janini: 20 Gr. *Axung. populin.*, 10 Gr. *Tutia praep.*, 10 Gr. *Bol. arm.*, 5 Gr. *Mer. praecip. alb.*, 5 gtt. *Ol. Rosar. aether.*

Ung. rosatum wird am besten während der Bereitung mit 60 Gr. Pappelknospen per Kilogr. Fett versetzt.

Ung. mercuriale, mit *Axung. popul.* bereitet, war nach 11 Monaten noch nicht ranzig.

Ung. labiale: 120 Gr. *Axung. popul.*, 40 Gr. *Sev. ovill. rec. sive populinat.*, 8 Gr. *rad. Alcann.*, *calef. leniter per aliq. tempus, col. per linteum et add. Ol. rosar. aeth.* gtt. XII. (*J. de Pharm.* 1843. *Sept. p.* 201—204.)

Ueber Darstellung des Gerbstoffs, von Dominé.

Bei Ausübung der Methode von Pelouze ist, wie schon P. bemerkte, die Gegenwart von Wasser durchaus erforderlich; und darin, dass man sowohl bei Ausführung der ursprünglichen Methode von P., als auch bei Anwendung der durch Lecounet abgeänderten Methode diesen Umstand nicht immer gehörig berücksichtigt hat, liegt

Digitized by Google

wohl der Hauptgrund des nicht seltnen Misslingens. Folgende Versuche zeigen diesen Einfluss des Wassergehalts deutlich, und zugleich, dass Guibourt's Annahme von einer Einwirkung des Alkohols dabei unbegründet ist.

1) 500 Gr. im Ofen getrocknete Galläpfel wurden mit reinem, von Alkohol befreitem und durch Chlorcalcium getrockneten Aether 24 Stunden in verschlossnem Gefässe macerirt. Beim nachherigen Auspressen erhielt man eine grüne Flüssigkeit, die nur ein wenig grünes unbrauchbares Tannin lieferte.

2) 500 Gr. getrocknete Galläpfel wurden mit gewöhnlichem Aether von 56° nach Lecounet behandelt; das erste Product gab 44 Gr. grüngelbes, das zweite 62 Gr. schwach grünliches, und das dritte endlich 60 Gr. tadelloses Tannin. Wendete man einen vorher mit Wasser geschütteltem Aether an, so gab schon die erste Extraction 80 Gr. schönes Tannin, die zweite 100, die dritte 75.

3) 500 Gr. Galläpfelpulver liess man im Keller stehen, bis sie 22 Gr. Feuchtigkeit angezogen hatten, und behandelte dann mit gewöhnlichen Aether von 56°. Schon die erste Behandlung gab 200 Gr. schönen Gerbstoff, die zweite noch 90; die dritte fast nichts mehr.

4) 500 Gr. Galläpfel wurden mit Aether behandelt, dem man absichtlich 22 Gr. Wasser zugesetzt hatte; die erste Operation gab 75 Gr. schmutzigrünen Gerbstoff; die zweite mit 500 Gr. Aether und 30 Gr. Wasser gab sehr leicht 120 Gr. gutes Tannin, die dritte 60 Gr.

5) 500 Gr. Galläpfelpulver liess man im Keller 34 Gr. Feuchtigkeit anziehen und behandelte dann mit gewöhnlichem Aether; die erste Behandlung gab 180 Gr. Gerbstoff, die zweite, wo dem Aether noch 6 p. c. Wasser zugesetzt wurden, noch 150 Gr.

6) Behandelt man trocknes Galläpfelpulver *par deplacement* mit rectificirtem Aether, so erhält man kaum etwas Gerbstoff; ist aber das Pulver im Kolben feucht geworden, so erhält man allmälig doch zwei Schichten im Glase. Dabei ist es gleich, ob der Aether alkoholhaltig ist, oder nicht; auch mit einem absichtlich von Alkohol befreiten Aether gelingt die Operation, dagegen kann man aus trocknem Galläpfelpulver mit wasserfreiem Aether, auch wenn man ihm 6 p. c. absoluten Alkohol zusetzt, keinen Gerbstoff ausziehen.

Auf diese Beobachtungen gründet nun der Verf. folgende Vorschrift zu Bereitung des Gerbstoffs:

Man pulverisirt die Galläpfel, lässt das Pulver 3 bis 4 Tage im Keller stehen, macht es dann in einem weithalsigen Glase, welches sich luftdicht verschliessen lässt, mit gewöhnlichem Aether von 56° zu einem weichen Brei an und lässt es verschlossen 24 Stunden stehen. Dann bringt man die Masse in ein dichtes Presstuch, presst scharf aus, breitet die erhaltne syrupöse Flüssigkeit mit einem Pinsel auf Schüsseln aus und trocknet sie bei 40—45°, bis sich der Gerbstoff in farblosen Blättchen ablöst. — Der Pressrückstand wird wieder in gewöhnlichem Aether zertheilt, dem noch 6 p. c. Wasser zugesetzt sind, abermals 24 Stunden digerirt und wieder ausgepresst,

Digitized by Google

die Flüssigkeit aber wie oben behandelt. — Eine dritte Behandlung wird, wenn die Presse kräftig war, gewöhnlich nicht viel mehr geben.

Nach Guibourt ist schon der nach Pelouze dargestellte Gerbstoff nicht frei von Chlorophyll, äther. Oel, Gallussäure u. Ellagsäure. Das nach der vorliegenden Methode erhaltene Tannin ist sicher noch weniger rein; indessen für den Gebrauch rein genug. Mann kann es übrigens leicht reinigen, wenn man gleiche Theile Tannin, Wasser und alkoholfreien Aether in einer Flasche einige Zeit durcheinanderschüttelt und dann hinstellt; es bilden sich drei Schichten, deren unterste der reine Gerbstoff ist, den man nur noch zu trocknen braucht. (*J. de Pharm.* 1844. *Mars p.* 231—236.)

Einige Versuche mit dem Magensafte eines Hundes, von Lassaigne.

Von einem Hunde, dem man eine künstliche Magenfistel applicirt hatte, untersuchte der Verf.: 1) Den Magensaft, welcher in Folge der Reizung des Magens durch eine Caoutchoucsonde abgesondert wurde, nachdem das Thier 48 Stunden nichts gefressen hatte; er hatte ein spec. Gew. = 1,001; 2) den Magensaft, welcher unmittelbar nach dem Genusse von rohem Fleische abgesondert wurde, von einem sp. Gew. = 1,008; 3) den nach Genuss von Brot abgesonderten, daher stärkmehlhaltigen Magensaft, von 1,01 sp. Gew.

Er unterwarf zunächst den Magensaft in einer sehr geräumigen Retorte der fractionirten Destillation. Dabei fand er, dass sich jedesmal die Flüssigkeit in der Hitze durch ausgeschiedne Eiweissflocken trübte, am wenigsten bei dem nüchternen Magensafte. Die ersten $^4/_5$ des Destillats reagirten weder sauer, noch wurden sie durch salpetersaures Silber gefällt, wohl aber fand dies constant bei dem letzten $^1/_5$ Statt; die Trübung war durch Salpetersäure nicht aufzulösen. Der nüchterne Magensaft gab am wenigsten Salzsäure. Alle Destillate waren ohne Rückstand flüchtig.

Die Retortenrückstände erschienen trübe und gelblich. Alkohol gab damit eine gelbliche Lösung und liess graue Flocken zurück. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdampfen einen stark sauer reagirenden Syrup, dessen wässrige Lösung durch Kalkwasser nicht gefällt wurde. Man versetzte ihn deshalb mit Kalkhydrat, dampfte zur Trockne ab, zog den Rückstand wieder mit Alkohol aus, fällte aus dem Auszuge die Basen durch Schwefelsäure, filtrirte, verdünnte das Filtrat mit Wasser, kochte es mit fein pulverisirtem Bleioxyd, verdampfte wieder zur Trockne und zog den Rückstand abermals durch Alkohol aus. Die von Salzsäure und Schwefelsäure völlig freie alkoholische Lösung reagirte demnach sauer; man entfernte den geringen Bleigehalt durch Schwefelwasserstoff, filtrirte und dampfte ab, und erhielt eine der Milchsäure sehr ähnliche syrupsdicke saure Flüssigkeit. Diese wurde in wenig destillirtem Wasser wieder auf-

Digitized by Google

gelöst und mit einem Ueberschuss von Zinkoxyd ¼ Stunde lang gekocht. Dadurch verschwand wohl der saure Geschmack, aber die saure Reaction nicht vollständig; die Lösung hatte den styptischen Geschmack der Zinksalze, war aber beim Verdampfen unter einer Glocke neben Schwefelsäure nicht zum Krystallisiren zu bringen; man erhielt nun amorphe, gummiähnliche, in Wasser leicht lösliche Krusten. Dieselben blähten sich in der Hitze auf, schwärzten sich unter Verbreitung eines stechenden Rauches und liessen sich endlich zu reinem Zinkoxyd einäschern. Man fällte aus der wässrigen Lösung des Zinksalzes das Zinkoxyd durch Barytwasser in Ueberschuss, filtrirte, entfernte den Barytüberschuss durch kohlensaures Gas, filtrirte wieder und dampfte vorsichtig zur Syrupsconsistenz ab und stellte den Syrup unter eine Glocke neben Schwefelsäure. Auch jetzt erhielt man nur eine gummiartige, farblose Masse ohne Spuren von Krystallisation.

Der Verf. schliesst hieraus, das der Magensaft kleine, durch Destillation nachzuweisende Mengen von Salzsäure enthalte, weit mehr aber von einer andern, fixen und unkrystallisirbaren, mit Zinkoxyd und Baryt unkrystallisirbare Salze gebenden, sonst aber der Milchsäure am nächsten stehenden Säure. Der Verf. beschäftigt sich mit dem nähern Studium dieser Säure und hofft bald die Resultate seiner weitern Versuche bekannt machen zu können. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 183—189.)

Ueber die Einwirkung reducirbarer Metallsalze auf überschwefligs. Natron, von Fordos u. Gélis.

Gerdy will kürzlich beobachtet haben, dass bei Behandlung von unterschwefligsaurem Natron mit Eisenchlorid eine Flüssigkeit entstehe, aus welcher Barytsalze das unlösliche Barytsalz einer neuen Säure des Schwefels fällen. Die Verf. haben gefunden, dass bei Anwendung reiner Substanzen kein solcher Niederschlag entsteht.

Setzt man reines Eisenchlorid tropfenweise einer reinen Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu, bis auf weitern Zusatz keine vorübergehende violette Färbung mehr entsteht, so erhält man eine geruchlose klare Flüssigkeit, welche durch Barytsalze nicht gefällt wird und das Eisen als Chlorür enthält; Alkohol scheidet Chlornatrium ab; beim Concentriren im Vacuo erhält man Kochsalzkrystalle, Schwefelabsatz, reichliche Entwicklung von schwefliger Säure und zuletzt schwefels. Salz; zuweilen erhält man beim Abdampfen auch einige Krystalle von tetrathions. Natron. Es entsteht also offenbar durch Oxydation auf Kosten des Eisenchlorids Tetrathionsäure. Ist das Eisenchlorid sehr sauer, so gelingt die Operation nur bei grosser Vorsicht, nämlich wenn man das unterschwefligsaure Salz (und ja nicht im Ueberschuss) in das Eisenchlorid giesst. Die Flüssigkeit enthält dann auch freie Tetrathionsäure.

Durch Einwirkung von essigsaurem Kupferoxyd auf unterschwef-

Digitized by Google

ligsaures Natron entsteht ebenfalls keine Schwefelsäure (wie Lenz annimmt), sondern Tetrathionsäure.

Giesst man ganz neutrales Goldchrorid in unterschwefligsaures Natron (nicht umgekehrt, weil sonst Schwefelgold niederfällt), so erhält man eine farblose Lösung, in welcher das Gold offenbar nicht mehr als Chlorid vorhanden ist, die aber auch keine Schwefelsäure enthält. Nach den Verf. ist darin tetrathions. Natron und unterschwefligsaures Goldoxyd-Natron vorhanden.

Es scheint also die unterschweflige Säure, wenn sie auf irgend eine Art oxydirt wird, stets zunächst in Tetrathionsäure überzugehen, wie in Schwefelsäure. (*J. de Pharm.* 1843. *Nov. p.* 336—339.)

Kleinere Mittheilungen.

Phosphoroxyd. Wenn nach Berzelius Phosphor mit einer einigermaassen grossen Oberfläche in wasserfreier Luft gelassen wird, in welcher sich der weggenommene Sauerstoff allmälig ersetzen kann, so oxydirt es sich allmälig auf Kosten der Luft, aber ohne zu rauchen und ohne phosphorige Säure zu bilden, wie in feuchter Luft. Er verwandelt sich dabei in eine braune Masse, welche phosphorsaures Phosphoroxyd ist, und welche durch Wasser zersetzt wird. Noch rascher und in grösserer Menge wird diese Verbindung erhalten, wenn man flüssigen Schwefelphosphor in eine Flasche giesst, die trockne Luft enthält, und welche man mit einem Kork verschliesst, der mittels eines kurzen Chlorcalciumrohrs einen Luftwechsel gestattet, ohne Feuchtigkeit durchzulassen. Die Innenseite der Flasche bekleidet sich dann mit einer braunen zähen Masse, die sich fortwährend vermehrt. Nach Verlauf einer Woche füllt man die Flasche mit Wasser an, worin sich die braune Masse zu einer schönen gelben Milch auflöst, die man mit einem Heber abnimmt, so dass nichts von dem noch übrig gebliebenen Schwefelphosphor mitfolgt. Darauf wird die Flüssigkeit bis zu + 80° erwärmt, wodurch sie sich klärt, unter Absatz eines schön gelben Phosphoroxydhydrats, welches keinen Schwefel enthält, und welches dann gewaschen und in der Luft getrocknet wird. (*Jahresbericht XXIII. p.* 43—44.)

Angebliche Benzoesäure der *Radix Inulae.* Nach Gronewg's Untersuchung sind die freien spiesigen Krystalle, welche sich in den Standgefässen des weingeistigen Extracts der Alantwurzel häufig abscheiden, nicht Benzoësäure, wie Röttscher meint, sondern Helenin (Alantkupfer); sie bilden vierseitige, in kaltem Wasser unlösliche, in warmem sich in Oeltröpfchen verwandelnde Krystalle, sind in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich, ohne saure Reaction. Auch die spirituöse Tinctur der Alantwurzel enthält keine Benzoësäure. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 266—267.)

Syrupus Rubi Idaei. Jahn macht darauf aufmerksam, dass die Farbe des Himbeersyrups nie so schön roth werde, wenn man ihn in zinnernen Kesseln bereitet, als wenn man sich blanker Kupferkessel bedient, wie sonst in Apotheken allgemein geschah, und in Conditoreien mit allen gefärbten Frucht-

Digitized by Google

säften noch geschieht. JAHN hat die Probe gemacht und in dem im blanken Kupferkessel bereiteten schönrothen Präparate keine Spur Kupfer gefunden, so dass also für diese Zwecke die Kupfergefässe mit Unrecht ausser Gebrauch gekommen zu sein scheinen. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 289—290.)

Cachalagua, ein blutreinigendes Mittel, welches BLEY über Hamburg aus Mexico erhielt, ist die *Chironia Chilensis Willd.* (*Erythraea Cachen-Laguen*; *Gentiana peruviana Lam.*); eine Pflanze ohne bemerklichen Geruch, von bitterem Geschmacke. Durch Behandlung mit Wasser und Alkohol wies BLEY darin nach: Chlorophyll, braunes bittern Harz, bitteres Extractivstoff, Gummi, Stärkmehl, eine Spur von Gerbstoff und einige Salze. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 85 - 87.)

Analyse eines Bezoars, von BAUMANN. Der untersuchte Bezoar hatte ein spec. Gew. = 2,1, war äusserlich glatt und grün gefärbt (absichtlich durch Grünspan), stellenweis vergoldet, der Bruch schmutzigweiss, erdig; weder ein Kern noch concentrisch strahlige Structur waren zu erkennen; die Substanz roch angenehm ambraartig, beim Erhitzen urinös. Die Analyse ergab 37,5 kohlens. Kalk, 23,4 phosphors. Kalk, 6,8 kohlens. Magnesia, 2,6 phosph. Ammoniak-Magnesia, 0,2 Chlornatrium, 10,4 Kieselerde, 19,1 thierische Substanz. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 52—55.)

Japanische Mandeln nennt man ein aus Japan kommendes Extract, in nussgrossen, kugelrunden, mit japanischen Zeichen bedruckten Kapseln von weissem Wachse eingeschlossen, von schwach aromatischem Geruch und süsslichem, später bitterm Geschmack. Das Extract ist nach MÜLLER in Emmerich fast ganz in Wasser löslich und riecht beim Erwärmen nach *Levisticum*, es enthält Balsamharz, Wachs, Extractivstoff, Pflanzenleim, Schleimzucker u. essigs. Kali. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 92—93.)

Charakteristische Reaction für Strychnin. Wenn man nach E. MARCHAND etwas Strychnin in wenig concentr. Schwefelsäure, die 1 p. c. Salpetersäure enthält, auflöst, und der Lösung dann nur ein Minimum Bleihyperoxyd zusetzt, so entsteht sogleich eine prächtig blaue Färbung, die schnell ins Violette, dann ins Rothe, zuletzt ins Zeisiggrüne übergeht. Man kann auch die strychninhaltige Substanz trocken mit etwas Bleihyperoxyd zusammenreiben und dann mit etwas salpetersäurehaltiger Schwefelsäure übergiessen. Man kann so selbst noch $^1/_{1000}$ Gran Strychnin nachweisen. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 45—47.)

Aromatische Spiritus. MÜLLER in Elstra macht darauf aufmerksam, dass beim Destilliren von Weingeist über aromatischen Pflanzen, so lange nur Weingeist übergeht, das Destillat stets arm an ätherischem Oele ist, und dass der grösste Theil des äth. Oels erst nach völligem Abdestilliren des Alkohols übergeht. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 44.)

Analyse der Galläpfel, von GUIBOURT. Nach dem Verf. enthalten die Galläpfel folgende fertig gebildete Bestandtheile: 11,5 Wasser, 10,5 Holzfaser, 65 Gerbstoff, 2 Gallussäure, 2 Ellagsäure und Luteogallussäure, 2,5 braunen Extractivstoff, 2,5 Gummi, 2 Stärke, 0,7 Chlorophyll und äther. Oel, 1,3 Zucker, Albumin u. Salze. — Luteogallussäure nennt der Verf. den gelbfärbenden Stoff der Galläpfel; er lässt sich von der Ellagsäure dadurch

Digitized by Google

trennen, dass man beide in Kali löst und die Lösung an die Luft stellt. Indem Kohlensäure aus der Luft angezogen wird, schlägt sich ellags. Kali nieder, während das luteogalluss. Kali gelöst bleibt. — Die Ansicht G's, dass das Gelingen der Darstellung des Gerbstoffs nach PELOUZE weniger von der Anwesenheit des Wassers, als vom Alkohol abhänge, ist bereits durch die Versuche von DOMINÉ widerlegt worden. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. XLVIII. p.* 359—361.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in Prag.

Bei **Leopold Voss** in **Leipzig** ist zu haben:

MÉMOIRES

DE L'ACADÉMIE IMP. DES SCIENCES DE ST. PETERSBOURG.

Sixième Serie.

Sciences mathématiques et physiques. Tome III. gr. in 4. 1843. 6 Thlr. 22½ Ngr.

Sciences politiques, histoire et philologie. Tome VI. gr. in 4. 1843. 4 Thlr. 15 Ngr.

Sciences naturelles. Tome V. gr. in 4. 1843. 11 Thlr. 7½ Ngr.

Recueil

DES ACTES DES SÉANCES PUBLIQUES.

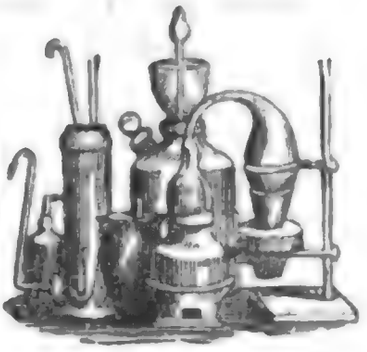
Partie 17me. gr. in 4. 1843.

1 Thlr. 15 Ngr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



12. Juni 1844. № 25.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über die Pflanzenfarbstoffe, von PREISSER. — Ueber einige Verbindungen der Milchsäure, von LEPAGE. — Unterscheidung der Stärkearten durch Joddämpfe, nach GOBLEY. — Einwirkung von Kohlenwasserstoffgas auf Schwefelchlorid, von CHEVET. — Nachweisung von Färbestoffen im Weine, von JACOB.

KL. MITTH. Zersetzung der Benzoësäure und des Benzoylwasserstoffs durch Contact. — Leberthransyrup. — Leberthran und Fischthran. — Darstellung von Eisenchloridhydrat. — Bereitung des Rochenleberthrans nach GOBLEY. — *Carajuru* oder *Crajuru*. — *Espénille* oder *Hispanille*. — Blausäure im Salpeteräther. — Zurückbildung der Chloressigsäure in Essigsäure. — Darstellung des Indigblaus aus *Polygonum tinctorium*. — *Medicina Magnesiae*. — Bestimmung des Mangans. — Reagens auf Stickstoff. — Analyse der Legirungen von Zinn u. Antimon. — *Syrupus Gentianae*. — Verfälschung des Santonins. — *Pilules purgatives* von CHASSAIGNE DE BRAUSÉJOUR. — Darstellung von reinem Stickstoffgas.

Untersuchungen über die Pflanzenfarbstoffe, von PREISSER.

Wir kennen bekanntlich schon eine ziemliche Anzahl von Farbstoffen, welche in der Pflanze selbst als farblose Körper vorhanden sind, oder sich zu solchen reduciren lassen, und welche ihre Färbung erst einer Oxydation an der Luft theils ohne, theils unter Mitwirkung von Basen verdanken. Der Gedanke, dass wohl alle Pflanzenfarbenstoffe ursprünglich farblos sind und sich erst durch Sauerstoffaufnahme in den peripherischen Theilen der Pflanzen färben, liegt nahe, und der von PERSOZ in seiner *Chimie moléculaire* mitgetheilte Versuch spricht sehr dafür. Taucht man nämlich Balsaminenpflanzen ohne Wurzel in Indiglösung, so färben sie sich blau und sterben bald, lässt man ihnen aber die Wurzeln, so wirken diese reducirend auf den Indig, letzterer wird farblos aufgenommen und färbt sich, während die Pflanze dabei ganz gut fortlebt, erst in den Blättern blau, wie man deutlich verfolgen kann. Bei Annahme dieser Ansicht, welche eine stufenweise fortschreitende Oxydation des Farbstoffs nicht ausschliesst, wird es auch wahrscheinlich, dass in allen den Pflanzen, wo wir bisher gelbe und weisse; braune und gelbe; braune, rothe und gelbe Farbstoffe neben einander angenommen haben, alle diese nichts sind als verschiedne Oxydationsstufen desselben

Digitized by Google

ursprünglich farblosen Princips. Diese Ansicht, für welche auch alle Beobachtungen über die Färbung der Blumen u. s. w. sprechen, hat der Verf. bei allen von ihm untersuchten Pflanzenfarbstoffen bestätigt gefunden.

Wenn man die Pflanzentheile mit Wasser, Alkohol, Aether oder schwach alkalischem Wasser (je nach den Löslichkeitsverhältnissen des fraglichen Farbstoffs) auszieht, und diesen Auszug mit essigsaurem Blei fällt, oder besser, um freie Essigsäure zu vermeiden, mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, so geht aller Farbstoff an das Bleioxyd, und man erhält einen Lack, der um so weniger tief gefärbt ist, je frischer der Farbstoff war. Behandelt man diesen mit Schwefelwasserstoff, so wird der Farbstoff abgeschieden und zugleich reducirt, und man erhält daher beim Abdampfen der Flüssigkeit im Vacuo stets farblose Krystalle.

Alle untersuchte Farbstoffe reagiren, im gefärbten und im ungefärbten Zustande, deutlich sauer; sie enthalten um so mehr Sauerstoff, je gefärbter sie sind, und verbinden sich in beiden Zuständen mit Bleioxydhydrat, Alaunerde u. s. w. zu Lacken, d. h. Salzen von ganz bestimmten Verhältnissen, in denen jedoch die Sättigungscapacität des Farbstoffs im Verhältnisse des Sauerstoffgehaltes wächst. Diese Lacke verbinden sich jedoch mit Zeugen nur dann, wenn sie in der Faser selbst erzeugt werden. Behandelt man die Farbstoffe mit Schwefelwasserstoff, so entfärben sie sich unter Abscheidung von Schwefel, eine Verbindung des Farbstoffs mit Schwefelwasserstoff findet nicht Statt. Chromsäure und saures chromsaures Kali wirken oxydirend auf die Farbstoffe, das dabei entstehende Chromoxyd verbindet sich aber mit dem Farbstoffe zu einem Lack, der auf dem Zeuge bleibt.

Brasilin *, wurde aus Brasilienholz auf die oben angegebene Art dargestellt. Es bildet kleine farblose vierseitige Nadeln, von süssem, schwach bitterlichem Geschmack; es ist im Wasser löslich, die Lösung färbt sich sehr langsam gelb und an den Rändern roth, im Kochen schneller, bei freiwilliger Verdampfung hinterlässt sie schön rothe Nadeln; das Brasilin ist in Alkohol und Aether löslich. Durch Salzsäure wird es an der Luft lebhaft roth gefärbt, eben so von Salpetersäure, welche in der Hitze unter Entwicklung von salpetriger Säure Oxalsäure bildet; Schwefelsäure wirkt auflösend u. später verkohlend.

Bringt man in eine concentrirte Brasilinlösung Chromsäure oder doppeltchromsaures Kali in Pulvergestalt, so tritt ein lebhaftes Aufbrausen ein und man kann durch Destillation leicht Ameisensäure in beträchtlicher Menge sammeln. Die Flüssigkeit wird dabei dunkelroth und scheidet endlich einen dunkelcarmoisinrothen Lack, d. h. eine Verbindung des gerötheten Farbstoffs (Brasilein) mit Chromoxyd ab, die sich jedoch schon beim Waschen mit salzsäurehaltigem

* Vergl. Erdmann über das verwandte Hämatoxylin. Centralblatt 1842. S. 579.

Digitized by Google

Wasser unter Hinterlassung von reinem Chromoxyd zersetzt. Diess erklärt die schöne Wirkung, welche man in der Zeugdruckerei dadurch erhält, dass man mit Farbehölzern gefärbte Zeuge mit saurem chroms. Kali bedruckt; es bildet sich dabei jener Chromoxydlack, und in der That färben sich durch Chlor alle bedruckte Stellen grünlich. Auf den Zeugen geht diese Einwirkung des chroms. Kalis sehr langsam vor sich und wird erst bei dem Dämpfen ganz vollständig. Bei rascher Einwirkung würde die Farbe ganz zerstört werden; diess geschieht z. B. wenn man blaue Zeuge durch chromsaures Kali passirt und dann mit einer Säure bedruckt. Die Nüancen, welche nach jener (besonders auch für Catechu passenden) Methode erlangt werden, sind ganz verschieden, je nachdem man zuerst die Farbe oder das chromsaure Kali auf das Zeug bringt. Im erstern Falle ist der Effect der oben angedeutete, und man erhält dunkle dauerhafte Nüancen; im letztern Falle wird durch die Oxydation des Farbstoffs dessen Anhaften verhindert, und er wäscht sich heraus; daher kann chromsaures Kali für solche Fälle als Reservage dienen. Die Anwendung von saurem citrons. und weins. Chromoxyd als Reservage beruht auf etwas ganz Anderem, nämlich auf der Neigung dieser Salze, mit den Basen der aufzudruckenden Beizen lösliche Doppelsalze zu bilden, welche sich herauswaschen lassen. Daher wirken saures weins. u. citrons. Kali eben so.

Die feuchten Brasilinkrystalle färben sich in einer Atmosphäre von Ammoniakgas dunkelpurpurroth; augenblicklich beim Uebergiessen mit Ammoniak; die Färbung tritt jedoch nicht ein, wenn die Luft völlig ausgeschlossen wird. Kali und Natron geben an der Luft mit Brasilin blutrothe Lösungen, auch Kalkwasser röthet die Brasilinlösung; wenn man daher Brasilinlösung durch Papier filtrirt, das nicht vorher mit Säure gewaschen war, so färbt sich das Papier nach einigen Stunden lebhaft roth.

Salpetersaures Silber und Goldchlorid werden durch Kochen mit Brasilin reducirt; essigsaures Blei giebt einen gelblichweissen, beim Trocknen braunwerdenden Niederschlag. Erhitzt man eine Brasilinlösung mit Schwefelsäure und Braunstein, so findet eine stürmische Reaction, aber ohne Gasentwicklung Statt und es destillirt Ameisensäure über; der rothe Retorteninhalt setzt beim Abdampfen schwefelsaures Manganoxydul ab und enthält dann noch den veränderten Farbstoff. Für sich erhitzt verkohlt das Brasilin, ohne eine Spur von Ammoniak zu geben.

Für die Anwendung des Brasilienholzes zu Applicationsfarben ist zu bemerken, dass man sie so frisch als möglich anwenden und sich erst auf dem Zeuge völlig oxydiren lassen muss, wenn man schöne und feste Farben haben will. Dagegen wird beim eigentlichen Färben mit Brasilienholz ein altes Decoct viel stärker färben als ein frisches; dazu trägt wahrscheinlich sehr viel eine Gährung bei, welche eintritt, und durch welche einestheils der Farbstoff desoxydirt und zur Befestigung auf dem Zeuge geschickter gemacht, anderntheils Gerbstoff und andere fremde Substanzen entfernt werden.

Digitized by

Das farblose Brasilinbleioxyd besteht aus:

C	49,33	36	=	2700,0	49,4
H	3,11	14	=	175,0	3,2
O	21,89	12	=	1200,0	21,9
PbO	25,67	1	=	1394,5	25,5
	100,00			5469,5	100,0

Das rothe Brasileinbleioxyd bestand aus:

C	38,57	36	=	2700,0	39,3
H	2,42	14	=	175,0	2,5
O	20,15	14	=	1200,0	17,6
PbO	38,86	2	=	2789,0	40,6
	100,00			6864,0	100,0

Carthamin stellt man am besten dar, wenn man Safflor erst mit Wasser auszieht, um den gelben Stoff fortzuschaffen, dann aber eine sehr verdünnte Lösung von kohlens. Natron anwendet und aus dieser nachher den Farbstoff auf die oben erwähnte Weise isolirt.

Das reine Carthamin bildet weisse, bitterlich schmeckende, prismatische, in Wasser sehr wenig, in Alkohol wenig lösliche Nadeln, welche an der Luft hellgelb werden. Es wird von Salzsäure und Salpetersäure in der Kälte weder gefärbt noch gelöst, von Schwefelsäure ohne Färbung gelöst. In Berührung mit Sauerstoff allein wird es nur gelb, sind aber zugleich Alkalien anwesend, so wird es roth, löst sich in den Alkalien, und fällt bei Neutralisirung derselben durch Citronsäure in rothen Flocken (Carthamein) nieder. Essigsaures Blei giebt mit C. einen weissen, an der Luft gelb und rosenroth werden Niederschlag. Für sich erhitzt schmilzt das C., bläht sich auf, und zersetzt sich ohne Rückstand unter stechendem Geruch.

Der durch Wasser ausziehbare gelbe Stoff ist durchaus nicht krystallisirbar, wird durch Chromsäure, Schwefelsäure und Braunstein oder Bleihyperoxyd nicht rosenroth. Er ist also nicht ein blosses Oxydations-, sondern vielleicht ein Zersetzungsproduct des Carthamins:

Reines trocknes Carthamin besteht aus:

C	76,31	26	=	1950,0	76,10
H	4,28	9	=	112,5	4,38
O	19,41	5	=	500,0	19,52
	100,00			2562,5	100,00

im krystallisirten Zustande enthält es 8,29 p. c. = 2 At. Wasser. Sein Atomgewicht ist 2562,51.

Das rothe Carthamein besteht aus:

C	70,50	26	=	1950,0	70,59
H	4,08	9	=	112,5	4,06
O	25,42	7	=	700,0	25,35
	100,00			2762,5	100,00

Digitized by Google

Das in Wasser lösliche Carthamingelb endlich enthält:

C	69,28	24	=	1800,0	69,57
H	3,44	7	=	87,5	3,38
O	27,28	7	=	700,0	27,05
	100,00			2587,5	100,00

Das Carthamingelb ist also aus dem Carthamein enstanden, indem demselben unter fortgesetztem Einflusse von Luft und Licht durch 6 Aeq. Sauerstoff, 2 Aeq. C. u. 2 Aeq. H als Kohlensäure und Wasser entzogen worden sind.

Santalin. Schon Pelletier machte einige auf die Oxydirbarkeit des Santalins hinweisende Erfahrungen. Man erhält es nach dem Verf. als weisses krystallinisches Pulver, wenn man das Santelholz mit Aether auszieht und die rothe Lösung mit Bleioxydhydrat u. s. w. wie oben behandelt. Es färbt sich leicht an der Luft und beim Kochen in Wasser; es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und die Lösungen färben sich an den Rändern schnell roth. Alkalien färben das S. auf der Stelle dunkelroth; Säuren lösen es mit rother Farbe; mit Bleioxyd giebt es eine rothe Verbindung. Kocht man die wässrige Lösung längere Zeit und lässt sie dann erkalten, so setzt sich das rothe Santalein in freien Nadeln ab. Die Säure ist stickstofffrei.

Barwood und Camwood sind zwei Farbehölzer, deren sich die Engländer häufig bedienen, dem Santelholz sehr ähnlich. Die englischen rothen Schnupftücher sind meist mit Barwood und Eisenvitriol gefärbt. Beide Hölzer kommen von derselben Pflanze, aber von verschiedenen Stellen der afrikanischen Küste. Der Baum ist von Afzelius als *Baphia nitida* beschrieben worden. Camwood ist theurer als Barwood, und wird daher, da es keine bessern Farben giebt, sogar etwas weniger solide, nicht angewendet.

Das Barwood bildet ein grobes, lebhaft rothes Pulver von keinem besondern Geruch und Geschmack, welches den Speichel nicht färbt. Wasser färbt sich bei längerer Maceration nur gelblich damit und löst kaum 1 p. c. Farbstoff auf; kochendes Wasser entzieht dem Holze mehr Farbstoff (7 p. c.), lässt aber das Meiste beim Erkalten wieder fallen. Alkohol von 84° färbt sich mit dem Pulver dunkel weinroth, doch wird das Holz erst durch wiederholte Behandlung mit kochendem Alkohol ganz entfärbt; das Holz giebt 23 p. c. Farbstoff an Alkohol ab. Die alkoholische Lösung wird von Wasser okergelb gefällt, der Niederschlag wird von Alkalien mit dunkelweinrother Farbe wieder gelöst; Alkalien und Kalkwasser färben sie weinroth, Schwefelsäure verdunkelt die Farbe; Zinnsalz giebt einen blutrothen, Zinnchlorid einen ziegelrothen, Bleizucker einen dunkelvioletten, Eisenoxydulsalze einen violetten, Kupferoxydsalze einen braunvioletten, Sublimat einen ziegelrothen, salpeters. Wismuth einen glänzend carmoisinrothen, Zinkvitriol einen lebhaft rothen, sehr leichten, Brechweinstein einen kirschrothen, Barytwasser einen braunvioletten, Leimlösung einen bräunlich okergelben Niederschag; Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoff und Neutralsalze der Alkalien wirken wie Wasser; Chlor färbt die Lösung hellgelb unter Abscheidung eines geringen gelblichbraunen Niederschlags.

Holzgeist wirkt auf Barwood wie Alkohol; Aether zieht nur 19,5 p. c. Farbstoff aus. Ammoniak, Kali und Natron färben sich mit dem Holze dunkelviolettroth, und Salzsäure fällt daraus ein dunkelbraunrothes Pulver. Essigsäure färbt das Pulver roth.

Auf gleiche Art, wie aus Santelholz, erhält man aus dem Barwood einen Farbstoff, der dem Santalin in allen Stücken gleicht und vom Verf. für damit identisch gehalten wird. Barwood enthält aber fast 7 p. c. mehr als Santelholz.

Man färbt mit dem Barwood vorzüglich roth und Puce. Für Roth weicht man die Stücke erst 12 Stunden in ein Decoct von Sumach (auf 70 Stück 20 Kilogr.) ein, darauf 1 Stunde lang in ein Bad von salpetersalzsaurem Zinn von $1^3/_4°$ Twaddle, wäscht dann in fliessendem Wasser, ohne Schlagen, und färbt dann mit $1^3/_4$ bis 2 Kil. Barwood per Stück aus, indem man das Bad erst binnen $1^1/_2$ Stunde zum Sieden bringt und dann eben so lange im Sieden erhält. Für Puce nimmt man für das Sumachbad nur 6 Kil. Sumach auf 70 Stück; aus dem Sumachbade kommt das Zeug in eine Lösung von essigsaurem Eisenoxydul von $1^1/_2°$ Twaddle, worauf man ausringt, durch Kalkwasser zieht, wieder ausringt, und nun zweimal hintereinander, erst 2 Stunden mit 1 Kil. Barwood per Stück, dann mit $1^1/_2$—2 Kil. per Stück ausfärbt. — Das Roth ist sehr brillant, aber weniger solid als Krapproth, da es im Seifenbade bräunlich wird; das Puce dagegen ist vortrefflich. Durch — nicht gleichzeitige, sondern vorhergehende oder folgende — Anwendung von Quercitron und andern Farbstoffen bringt man sehr vielfache Nüancen hervor.

Carmin. Der rothe, wahrscheinlich allen Coccusarten, also auch dem Lac D'ye u. s. w. gemeinschaftliche Farbstoff wurde vom Verf. durch Behandlung des ätherischen Auszugs guter Cochenille mit Bleioxydhydrat u. s. w. in blassgelben Nädelchen erhalten, welche durch wiederholtes Waschen mit Aether und Auspressen zwischen Fliesspapier ganz farblos wurden.

Das farblose Carmin schmeckt widerlich, ist in Alkohol und Wasser, weniger in Aether löslich. An der Luft färbt es sich langsam, schneller die Lösungen beim Kochen, welche dann reichliche Flocken von Carmein fallen lassen. Erwärmt man diese farblose Carminlösung mit saurem chroms. Kali, so erhält man eine schönrothe Lösung, aus welcher bald ein rother Niederschlag sich absetzt, der bei Behandlung mit Aetzkali Chromoxyd als grünes Pulver hinterlässt. In Mineralsäuren löst sich das Carmin mit rother Farbe. Alkalien färben die Carminlösung violettroth unter Bildung eines Niederschlags; essigsaures Blei giebt einen weissen, an der Luft blau und violett werdenden Niederschlag. — Carmin und Carmein sind nicht flüchtig, werden aber in der Hitze durch die Dämpfe des zersetzten Theils zum Theil mechanisch fortgerissen; beide sind stickstoffhaltig.

Digitized by Google

Quercitrin. Wenn man aus wässrigem Quercitrondecocte durch Leimlösung erst den Gerbstoff fällt, das Filtrat erst mit ein wenig Bleioxydhydrat behandelt, die entstehende schmutzigbraune Verbindung abfiltrirt, und nun aus dem rein goldgelben Filtrate den Farbstoff vollständig durch Bleioxydhydrat abscheidet, so erhält man eine glänzend gelbe Verbindung, welche durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine farblose Flüssigkeit liefert, aus der im Vacuo das Quercitrin in weissen Nadeln anschiesst.

Das Quercitrin schmeckt süsslich, hinterher bitterlich, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, färbt sich an der Luft langsam hellgelb und die Lösung setzt krystallinische gelblichweisse Flocken ab und wird zuletzt ganz dunkelgelb. Mineralsäuren lösen das Quercitrin mit gelber Farbe; Alkalien färben es dunkelbraungelb, auch Kalkwasser (daher auch ungewaschnes Filterpapier). Essigsaures Blei giebt einen weissen Niederschlag, der sich in sauerstofffreier Atmosphäre unverändert trocknen lässt, an der Luft aber bald gelb wird. — Die wässrige Quercitrinlösung setzt beim Kochen viele kleine Krystallchen von gelbem Quercitrein ab, welches schwerlöslicher ist und mit Bleioxyd eine orangegelbe Verbindung giebt. — Der braune Farbstoff des Quercitrons ist blos ein Gemenge von Quercitrein-Kalk mit verändertem Gerbstoff.

Das farblose Quercitrinbleioxyd besteht aus:

C	51,11	32	=	2400,0	50,1
H	3,99	15	=	187,5	4,0
O	29,84	14	=	1400,0	31,0
PbO	15,06	½	=	697,2	14,9
	100,00			4684,7	100,0

Dagegen das gelbe Quercitreinbleioxyd aus:

C	41,53	32	=	2400,0	41,5
H	3,33	15	=	187,5	3,2
O	31,20	18	=	1800,0	31,2
PbO	23,94	1	=	1394,5	24,1
	100,00			5782,0	100,0

Letztere Analyse stimmt fast genau mit Bolley's Analyse des Quercitrin-Bleioxyds.

Luteolin wird nach demselben Verfahren, wie die übrigen Farbstoffe, aus dem Waudecocte in weissen, in Wasser, besonders heissem, Alkohol und Aether löslichen, süsslich, hinterher bitterlich schmeckenden Schüppchen erhalten. In der Hitze sublimirt es zu goldgelben Nadeln. Von Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst, von Salpetersäure dunkler gefärbt; Alkalien und Erden färben Luteolinlösungen dunkelgelb, und allmälig setzt sich der Farbstoff ab; Eisenvitriol giebt einen blassgrünlichen, an der Luft bräunlich-olivengrün werdenden und essigs. Blei einen weissen, an der Luft goldgelb werdenden Niederschlag. Behandelt man das Waudecoct mit etwas Chromsäure oder saurem chroms. Kali, so setzt sich beim Erkalten

goldgelbes Luteolein ab. — Die rothbraune Substanz, welche Chevreul im Waudecocte fand, ist veränderter Gerbstoff.

Morin. Schon Chevreul unterschied weisses und gelbes Morin; ersteres ist das eigentliche Morin, es wird aus dem Gelbholzdecocte auf die mehrfach erwähnte Art in glänzenden, weissen, nur ganz scwach gelblichen, blättrigen Krystallen von süsslich bitterm Geschmack erhalten, welche in Wasser löslich sind. Die Lösung wird an der Luft unter Sauerstoffabsorption gelb. In Mineralsäuren ist das Morin mit gelber Farbe löslich; Eisenvitriol färbt es granatroth, Bleizucker fällt es weiss; Alkalien färben es dunkelgelb. Für sich erhitzt giebt es ein Sublimat von blassgelben Nadeln. Kocht man Morinlösung an der Luft, so lässt sie beim Erkalten goldgelbes Morein fallen; noch schneller bei Behandlung mit Chromsäure. Das Morein bildet goldgelbe sublimirbare Schüppchen von deutlich saurer Reaction, welche leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, besser in kochendem Wasser löslich sind, auch in Säuren mit dunklerer Farbe. Von Alkalien werden sie orange gefärbt, von Eisenvitriol dunkelgrün, von Bleizucker gelb gefällt. — Das Morein absorbirt allmälig noch mehr Sauerstoff und wird rothbraun; daher die rothen und braunen Farbstoffe in den äussern Theilen des Gelbholzes und im Gelbholzdecocte.

Bixin. Der Orleans ist noch wenig untersucht. Chevreul unterscheidet darin einen gelben, in Wasser löslichen, auf Zeugen sich gut befestigenden, und einen rothen, in Wasser sehr schwer löslichen, mit concentrirter Schwefelsäure blau werdenden Farbstoff.

Der Verf. behandelte den innern rothgelben Theil eines Stücks von gutem käuflichem Orleans mit sehr verdünntem kohlens. Natron, behandelte den Auszug mit Bleioxydhydrat u. s. w. und erhielt so weisse Nadeln, welche er Bixin nennt. Dasselbe bildet weisse, unangenehm bitter schmeckende, für sich sublimirbare, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser weniger lösliche, an der Luft äusserst langsam gelblich werdende Nadeln, welche sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe — ohne Bläuung — auflösen, von Chromsäure u. chroms. Kali nur langsam in einen orangengelben krystallisirbaren Körper verändert werden.

Die dunkelrothe Farbe des Orleans ist das Resultat des gemeinschaftlichen Einflusses der Luft und des Ammoniaks auf das Bixin. Der Verf. hat dieses Bixein stets nur als dunkelrothbraunes, aber durch concentrirte Schwefelsäure blau werdendes Pulver erhalten können, welches jedenfalls eine noch nähere Untersuchung verdient.

Rhamnin*. Der Verf. zerquetschte persische Beeren im Mörser, behandelte sie dann mit Aether, destillirte die grüngelbe Lösung auf $^2/_3$ ab, vermischte den Rückstand mit Wasser, fällte aus der Flüssigkeit erst durch wenig Bleioxydhydrat einen braungelben Niederschlag, und nach Absonderung desselben durch weitern Zusatz von

---

* Von Kane's Untersuchung hat der Verf. noch nichts gewusst.

Digitized by Google

Bleioxydhydrat alles Fällbare. Der glänzend gelbe Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und gab durch Verdunstung des Filtrats ein gelblichweisses, durch wiederholtes Waschen mit Aether und Auspressen zwischen Fliesspapier fast völlig weiss werdendes krystallinisches Pulver von bitterm Geschmack. Dieses Rhamnin ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Lösung wird an der Luft rasch gelb. Säuren färben das Rhamnin gelb, Alkalien, Baryt- und Kalkwasser dunkelbraun; durch Einwirkung von Salpetersäure, Chromsäure, chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Braunstein geht es ebenfalls in gelbes Rhamnein über. Letzteres setzt sich als dunkelgelbes krystallinisches Pulver ab, welches sauer reagirt, mit Bleioxyd, Kalk, Thonerde u. s. w. orangegelbe Salze giebt, aber an der Luft allmälig unter Aufnahme von noch mehr Sauerstoff roth und braun wird.

Fustin. Das Fustikholz ist noch sehr wenig untersucht. Der Verf. fällte aus dem Decocte erst den Gerbstoff durch Leimlösung, filtrirte, verdampfte das Filtrat zur Trockne, zog den Rückstand mit Aether aus und behandelte den eingeengten und mit Wasser versetzten ätherischen Auszug auf die bekannte Art mit Bleioxydhydrat. Er erhielt das Fustin in kleinen weissen, bitterlichen, in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Krystallen, welche in Schwefelsäure mit hellgelber Farbe löslich sind, von Salpetersäure gelb, von Alkalien roth gefärbt, von schwefels. Eisenoxyd dunkelolivengrün, von essigs. Blei weiss gefällt werden. Die Lösungen werden an der Luft gelb.

Chlorophyll. Der Verf. zerquetschte grüne Blätter in einem Porcellanmörser, filtrirte die Flüssigkeit, behandelte sie mit Bleioxydhydrat und zersetzte den grünen Lack durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat war farblos. Unter einer Glocke mit Sauerstoffgas absorbirte es von letzterem, färbte sich grün und setzte dunkelgrüne Flocken ab; dampfte man es vor den Grünwerden zur Trockne, so blieb ein Rückstand, der dem Xanthophyll von Berzelius sehr ähnlich war. (*J. de Pharm.* 1844. *Mars p.* 191—212. *Avril p.* 249—264.)

Ueber einige Verbindungen der Milchsäure, von Lepage.

1) Milchsaurer Aether. Destillirt man ein Gemenge von 2 Th. trocknem milchs. Kalk, 2½ Th. rectif. Weingeist u. 1½ Th. Schwefelsäure von 66°, bis der Retorteninhalt sich zu färben beginnt, lässt dann das Destillat 24 Stunden über Chlornatrium stehen und rectificirt, so erhält man eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von Rumgeruch und einem spec. Gew. = 0,866 bei + 9°, welche bei 77° kocht, völlig neutral, an der Luft unveränderlich, und in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist. Alkalien geben damit Alkohol und ein milchsaures Salz, auch beim Schütteln mit Kalkhydrat erfolgt diese Zersetzung, wobei sich der milchsaure Kalk gallertartig abscheidet. — Der Retortenrückstand

Digitized by Google

von Darstellung des milchsauren Aethers enthält noch ziemlich viel Milchsäure.

2) Milchsaurer Holzäther. Substituirt man in der eben angegebenen Operation dem Alkohol Holzgeist, so erhält man keinen milchs. Holzäther, sondern es destillirt Holzgeist über und alle Milchsäure lässt sich aus dem Retorteninhalte wieder gewinnen.

3) Milchsaures Cadmiumoxyd lässt sich darstellen durch Sättigung von Milchsäure mit frisch gefälltem Cadmiumoxydhydrat oder kohlensaurem Cadmiumoxyd bei 70—80°; man filtrirt, dampft vorsichtig bis zum Salzhäutchen ab und lässt erkalten. Das milchs. Salz scheidet sich als eine schwammige Masse von vielen kleinen Nadeln aus. Man kann auch eine concentrirte wässrige Lösung von 15 Th. krystallis. schwefels. Cadmium durch eine gleichfalls concentrirte Lösung von 20 Th. milchs. Kalk in der Siedehitze zersetzen und das Filtrat wie oben behandeln. Das zwischen Fliesspapier getrocknete Salz ist rein weiss, bildet sehr kleine, in Alkohol unlösliche, in 8—9 Th. kaltem und 4 Th. heissem Wasser lösliche Nadeln. Die in der Siedhitze gesättigte wässrige Lösung krystallisirt beim Erkalten nicht; man muss sie erst noch einmal erwärmen, bis ein Häutchen erscheint, und dann hinstellen. Um einen Kalkgehalt in diesem Salze zu erkennen, kann man sich nicht der Oxalsäure unmittelbar bedienen, weil diese auch das Cadmiumoxyd weiss fällt, sondern man muss das Cadmium erst durch Schwefelwasserstoff entfernen.

4) Milchsaures Antimonoxyd. Frisch gefälltes Antimonoxyd löst sich weder in Milchsäure noch in Essigsäure in bemerkenswerther Menge auf. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 8—12.)

Unterscheidung der Stärkearten durch Joddämpfe, nach Gobley.

Der Verf. hat seine Versuche auf gewöhnliche Stärke, auf Arrowroot (natürliches und künstliches*), Tapioka (natürlich und künstlich**) und Sago (natürlichen und künstlichen***) erstreckt. Sago

---

* Künstliches Arrowroot ist durch das Ansehen vom natürlichen nicht zu unterscheiden.

** Aechtes Tapioka bildet unregelmässige, matt weisse, sehr harte, aus agglomerirten Körnern bestehende Klümpchen; künstliches Tapioka ist in weisslichen, weniger harten, aber glänzenderen, fast regelmässigen Stückchen von ganz homogener Structur.

*** Künstlicher weisser Sago ist durch die grösseren, gleichförmigeren, weisseren Körnern vom ächten, mit dem er in der Härte fast übereinkommt, zu unterscheiden. Aechter rother Sago ist sehr selten; meist ist es nur weisser, durch Carminlack gefärbter, wie man sich leicht dadurch überzeugen kann, dass sowohl Ammoniak, als Alkohol, die man damit schüttelt, eine rosenrothe Färbung annehmen.

Digitized by Google

und Tapioka lassen sich allerdings schon durch Jodtinctur unterscheiden, da sie in Folge der Hitze, welche bei ihrer Bereitung angewendet wird, ein verändertes Stärkmehl enthalten; dagegen geben alle wirklich stärkehaltige Körper mit Jodtinctur sogleich eine so intensiv blaue Färbung, dass sich keine Unterschiede der Nüancen wahrnehmen lassen. Lässt man dagegen diese Körper im feuchten Zustande (denn im vollkommen trocknen erleiden sie keine Einwirkung) unter einer Glasglocke, welche mit Joddämpfen gefüllt ist, einige Zeit stehen, so bilden sich sehr markirte Unterschiede der Färbung, auf die sich wohl eine Unterscheidung gründen lässt. Die Beobachtungen des Verf. ergaben Folgendes:

Weizenstärke	Violette Färbung.
Kartoffelstärke	Blaugraue Färbung (*gris tourterelle*).
Aechtes Arrowroot	Die Farbe des hellen Milchkaffees.
Arrowroot mit ¼ Stärke	Grau-Lilas.
Künstliches Arrowroot	Graublau (*gris tourterelle*).
Aechtes Tapioka	Gelb.
Dito pulverisirt	Chamois.
Dito pulv. mit ¼ Stärke	Violett.
Künstliches Tapioka	Einige Körner grauviolett, andere gelblich.
Dito pulverisirt	Chamois.
Dito pulv. mit ¼ Stärke	Violett.
Weisser ächter Sago	Einige Körner grauviolett, andere gelblich.
Dito pulverisirt	Chamois.
Dito pulv. mit ¼ Stärke	Violett.
Künstlicher Sago	Einige Körner grauviolett, andere gelblich.
Dito pulverisirt	Chamois.
Dito pulv. mit ¼ Stärke	Violett.
Dextrin	Keine Färbung.

(*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 121—125.)

Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Schwefelchlorid, von Chevet.

Wenn man Schwefelchlorid, SCl*, bei Zutritt des Sonnenlichts mit einem langsamen Strome ölbildenden Gases behandelt, so entstehen erst Dämpfe von Elaylchlorür. Wird dann das Chlorid langsam erwärmt, so verwandelt sich seine gelbe Farbe in eine rothe, es wird zähe und riecht dann stark und anhaltend nach einem Gemenge von Brombeeren und Himbeeren. Es schmeckt anfangs süsslich und dann stechend. Nach 24 Stunden setzt es braune nadelförmige Krystalle ab, die unlöslich sind in Wasser, Alkohol und in Aether; aber der Alkohol zieht ein wenig von einem rothen ölartigen Liquidum aus, welches nach der Abdunstung des Alkohols zurückbleibt. Die

---

* Oder wohl $S_2Cl + SCl$.

Digitized by Google

Krystalle bleiben dann hell chocoladebraun zurück, aber sie werden auf Papier farblos, welches ein sehr flüchtiges Oel einsaugt. Diese Krystalle lassen sich leicht entzünden und brennen mit leuchtender Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Schwefelsäure verändert sie nicht, aber kaustisches Kali färbt sich durch sie gelb, und lässt einen gelben, festen aber klebenden Rückstand übrig, und sowohl dieser als auch die Lösung riechen nach Gurken.

Das rothe Liquidum, aus dem sich die Krystalle abgesetzt haben, theilt sich in Wasser in eine Portion, die auf demselben schwimmt, und in eine andere, die darin untersinkt. Von Alkohol wird es etwas aufgelöst, und aus der Lösung schlägt Wasser ein weinbeerrothes Pulver nieder. Nach der Verdunstung bleibt ein rothes Liquidum zurück, welches unverändert aussieht. Erhitzt man das rothe Liquidum in einem Destillationsgefässe, so erhält man ein gelbliches, flüchtiges ölähnliches Destillat, welches einen anhaltenden, scharfen und stechenden Geruch besitzt.

Das Schwefelchlorid giebt mit Petroleum und mit gereinigtem Terpentinöl unter heftiger wechselseitiger Einwirkung, bei der sich Salzsäure entwickelt, eine zähe schwarze Masse und ausserdem wird ein rothbraunes Liquidum erhalten, welches von beiden deutlich eine ungleiche Natur hat. (*Berzelius Jahresber. XXIII. p.* 39—41.)

Nachweisung von Färbestoffen im Weine, von Jacob.

Der Verf. hat gefunden, dass zu Erkennung und Unterscheidung der verschiedenen zu Färbung der Rothweine angewendeten Farbstoffe basisch essigs. Blei einerseits und schwefels. Thonerde und kohlens. Ammoniak andererseits hinreichen. Die Niederschläge, welche durch diese Reagentien entstehen, sind folgende:

	Schwefels. Thonerde und kohlens. Ammoniak.	Basisch essigs. Blei.
Natürlicher Rothw.	Graulicher Niederschlag	Bläulichgrauer Ndg.
Campecheholz	Dunkelvioletter N.	Blauer N.
Fernambukholz	Rosenrother N.	Weinrother N.
Klatschrosenblätter	Grauer N.	Schmutziggrauer N.
Attichbeersaft, frisch	Hellvioletter N.	Bläulichgrauer N., überstehende Flüss. violett.
— — gegohren		Schön grasgrüner N.
Fliederbeeren	Bläulichgrauer N.	Schmutziggrüner N.
Ligusterbeeren	Hellgrüner N.	Desgl.
Lakmus	Rosenrother N.	Bläulichgrauer N.

Lakmus in geringer Menge wird durch die Reagentien im Wein nicht nachgewiesen, man muss dann den Wein zur Extractconsistenz vorsichtig abrauchen, vom Extract etwas in wenig destill. Wasser auflösen u. prüfen. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 92—96.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Zersetzung der Benzoësäure und des Benzoylwasserstoffs durch Contact. Wenn man, nach BARRESWILL und BOUDAULT, Benzoësäure mit ihrem 5—6 fachen Gewichte Bimssteinpulver mengt, und aus einer Retorte, welche mit einem durch Bimsteinpulver gefüllten und zum Rothglühen erhitzten Rohre verbunden ist, bei einer Temperatur destillirt, die nicht viel über dem Kochpunkte der Benzoësäure liegt, so erhält man nur Benzin u. Kohlensäure. Lässt man auf gleiche Art Dämpfe von Benzoylwasserstoff durch erhitzten Bimsstein langsam hindurchstreichen, so erhält man Benzin und Kohlenoxydgas. Benzoësaures Ammoniak giebt unter gleichen Umständen Benzin und kohlensauren Ammoniak. Benzamid gibt bei geringerer Hitze Wasserstoff, Stickstoff und Benzoylwasserstoff, bei stärkerer Hitze Benzin, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff. — Schon BERZELIUS hat bemerkt, dass Benzoësäure, mit Sand destillirt, sich zum Theil zersetzt. (*Journ. de Pharm.* 1844. *Avril p.* 265—268.)

Leberthransyrup. Nach MOUCHON bereitet man denselben besser so, dass man 50 Th. *G. arab.* mit eben so viel Wasser zu Schleim macht und nun in einer Porcellanschale mit 100 Th. Leberthran und 4 Th. Pfeffermünzöl zur Emulsion anreibt, die dann mit 800 Th. *Syrup. Gummi arabici* vermischt wird. (*J. de Ch. med.* 1844. *p.* 194.)

Leberthran und Fischthran. MOUCHON zweifelt sehr, ob irgend ein wesentlicher Unterschied zwischen den Leberthranen (gegen die man in Frankreich noch einen gewissen Widerwillen hat) und jedem andern guten Fischthran sei. Wäre diess nicht der Fall, so würde es schon darum gerathen sein, jene durch diese zu ersetzen, weil diese wegen ihres geringen Preises der Verfälschung nicht ausgesetzt sind. MOUCHON scheint, aus einigen Aeusserungen zu schliessen, fast daran zu verzweifeln, dass man in Frankreich vollkommen ächten Leberthran bekommen könne. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 193—201.)

Darstellung von Eisenchloridhydrat. GOBLEY glaubt den Grund, warum alle bisherigen Methoden kein völlig constantes und ohne Rückstand in Wasser lösliches Eisenchloridhydrat liefern, in der Gegenwart von zu viel Wasser gefunden zu haben; er rathet daher, es durch Abdampfung in niederer Temperatur in ganz trockner Luft darzustellen. Er übergiesst ganz fein gepulverten Hämatit in einer Flasche mit Salzsäure, schüttelt um, bis die Erhitzung vorüber ist, unterstützt dann die Einwirkung durch ganz gelinde Wärme, filtrirt nach einigen Stunden und dampft das Filtrat in einer Porcellanschale im Sandbade bei nicht über 100° unter stetem Umrühren und indem man die Wasserdämpfe in ein stets kalt gehaltenes Glasrohr steigen lässt, um die Feuchtigkeit über der Schale wegzunehmen, so weit ab, bis sich keine Salzsäure mehr entwickelt und ein Tropfen erstarrt. Dann giesst man in eine mit Fett bestrichne Schüssel aus, die man sogleich mit einer andern bedeckt, welche aufflutirt wird. Nach 24 Stunden trennt man die Schüsseln, zerbricht das erstarrte Chlorid und bewahrt es in ganz trocknen und gut verschlossnen Flaschen auf. Das Präparat ist dunkel gelblichroth, geruchlos, von sehr zusammenziehendem Geschmack, in Wasser leicht und vollständig mit goldgelber Farbe löslich, auch in Alkohol und Aether. Die Lösung trübt

Digitized by Google

sich an der Luft nicht. Das Salz zerfliesst an der Luft, kann aber in trocknen Flaschen lange aufbewahrt werden. Eine Untersuchung ergab 26,86 Eisen, 52,58 Chlor, 20,56 Wasser; es ist also das Hydrat mit 5 Aeq. Wasser von FRITZSCHE, welches der Rechnung nach 21,9 p. c. Wasser enthält. (*J. de Pharm.* 1844. *Avril p.* 301—306.)

Bereitung des Rochenleberthrans, nach GOBLEY. Um diese durch Jodgehalt und weniger unangenehmen Geruch und Geschmack vor dem gewöhnlichen Stockfischleberthran manchen Vorzug besitzende Sorte auch zu billigem Preise liefern zu können, was durch das Auskochen der frischen Rajalebern mit Wasser nicht zu erreichen ist, empfiehlt GOBLEY die von Haut und Zellgewebe gereinigten und zerschnittenen Lebern für sich unter stetem Umrühren zu erhitzen, bis die Masse ins Kochen kommt und sich das Oel völlig von der übrigen Substanz getrennt hat, worauf man durch Wolle filtrirt und schwach ausdrückt. Das erhaltne Oel lässt man ruhig stehen, bis es nichts Weisses mehr absetzt und filtrirt dann durch Papier. Das Product ist goldgelb, mit etwas conc. Schwefelsäure färbt es sich erst violett und später roth. — Aus dem Rückstande kann man durch Verdampfung des Wassers und Auspressen noch einen dunklen Thran gewinnen. — Der Verf. bestimmte den Jodgehalt des auf obige Art gewonnenen Rochenleberthrans und erhielt aus I Litre desselben 25 Centigr. Jodkalium, noch ½ mehr als GIRARDIN und PREISSER. (*J. de Pharm.* 1844. *Avril p.* 306—310.)

Carajuru oder *Crajuru.* VIREY beschreibt unter diesem Namen eine aus Para kommende violette (beim Reiben kupferglänzende), sehr lebhaft gefärbte Substanz, welche nach Art des Orleans zum Färben angewendet werden soll, und sich dem von HUMBOLDT beschriebenen, aus den Blättern der *Bignonia Chica* dargestellten *Chica*-Roth sehr ähnlich verhält. Es ist ein mehlartiges, zu leichten, geruch- und fast geschmacklosen Stücken zusammengebacknes Pulver, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Oelen löslich; mit Flamme unter Zurücklassung vieler Asche verbrennlich. In Alkalien löst es sich und wird durch Säuren unverändert gefällt. Es scheint demnach die schon von HANCOCK angedeutete reinere Chicasorte zu sein, wird also auch von den Eingebornen bereitet durch Maceration der mit dem Alter roth gewordenen Blätter und Stengel der Bignoniaarten mit Wasser, bis sich ein rothes Pulver absetzt, welches man durch ein Sieb von Baumrinde abscheidet, auswäscht und in der Sonne trocknet. — Die Eingebornen verwenden diese Farbstoffe, mit dem durch den Balsam der *Amyris heterophylla* (*aracouchini*) aromatisirten Carapaöle (von *Hylocarpus carapa*), oder mit Schildkröte- und Crocodilfett angerieben, zum Färben der Haut. Man wird jetzt in Europa Färbeversuche mit dieser Substanz anstellen. — Uebrigens ist nicht zu übersehen, dass zuweilen auch das von den nordamerikanischen Eingebornen durch Gährung der gekauten Schoten von *Mimosa algaroba* bereitete berauschende Getränk *Chica* genannt wird. (*J. de Pharm.* 1844. *Févr.* p. 151—153.)

Espénille oder *Hispanille* ist der Name eines von S. Domingo kommenden gelben, schön wellenförmig gezeichneten Holzes von leicht bitterlich adstringirendem Geschmacke. Es ist nach VIREY identisch mit dem von DESCOURTILZ schon beschriebenen Citronenholze oder Jasminholze, auch *bois chandelle*, weil es mit angenehmem Geruche verbrennt und zu Fackeln

Digitized by Google

benutzt wird. Das harzige Extract dieses Holzes soll vorzüglich wirksam gegen Nierensteine sein. Das Holz kommt von einer Rubiacee, *Erithalis fruticosa*, mit weissen angenehm riechenden Blüthen, rothen Beeren und punktirten Blättern. Der Strauch wächst fast auf allen Antillen. Man braucht das Holz übrigens nur noch zu eingelegten Holzarbeiten und kaum mehr als Heilmittel. (*J. de Pharm.* 1844. *Févr. p.* 153.)

Blausäure im Salpeteräther. Nach Dalujaz enthält der durch Destillation von 558 Th. Alkohol mit 48 Th. Salpetersäure nach der *Pharm. Londin.* bereitete Salpeteräth. stets etwas Blausäure (d. h. er wird durch salpeters. Silber weiss gefällt). Erhizt man gleiche Theile Alkohol von 40° u. Salpetersäure von 40°, so entsteht eine sehr reichliche Menge von Blausäure, die sich aber sehr vermindert, wenn man die Reaction durch Abkühlung mässigt. — Der käufliche Salpeteräther enthält fast nie Blausäure, aber stets ziemlich viel Ameisensäure. — Ein Bericht von B. Derosne und Chatin über diese Arbeit spricht sich günstig aus, sagt aber doch, dass bei vorsichtiger Destillation von 1 Th. Alkohol mit 2 Th. Salpetersäure keine Blausäure gebildet werde. (*J. de Pharm.* 1844. *Mars p.* 239—240.)

Zurückbildung der Chloressigsäure in Essigsäure gelingt nach Melsens am besten, wenn man Kaliumamalgam (150 Quecksilber auf 1 Kalium) in wässrige Chloressigsäure oder eine Auflösung von chloressigs. Kali bringt. Bei den gehörigen Verhältnissen geht die von starker Erhitzung begleitete Reaction ohne Gasentwicklung vor sich, und sättigt man die concentrirte, alkalische Flüssigkeit durch Kohlensäure, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so löst dieser essigs. Kali auf und lässt Chlorkalium und kohlens. Kali zurück. (*J. de Pharm.* 1844. *Avril p.* 281.)

Darstellung des Indigblaus aus *Polygonum tinctorium*. Gaudry hat gefunden, dass ein harziger Körper, welcher das Indigblau in den Blättern des *Polygonum tinctorium* begleitet, der Darstellung desselben grosse Hindernisse in den Weg legt, die jedoch auf folgende Art leicht beseitigt werden: Man zerstösst die Blätter (vor der Blüthe der Pflanze), versetzt sie mit 1/10 ihres Gewichts Eisenvitriol, mit hinreichendem Wasser und dann mit kohlens. Kali in geringem Ueberschuss, bringt dann das Ganze auf ein Filter und lässt die Flüssigkeit in ein Gefäss laufen, welches so viel verdünnte Salpetersäure enthält, dass die Flüssigkeit noch zu Ende schwach sauer ist. Man sättigt dann den Säureüberschuss durch kohlensaures Kali, und alsbald wird die Flüssigkeit blau und setzt innerhalb 24 Stunden alles Indigblau ab, welches sich ganz wie das Indigblau aus *Indigofera* verhält. (*J. de Pharm.* 1844. *Févr. p.* 133.)

Medicina Magnesiae. Wir haben kürzlich unter diesem Namen eine Formel von Mialhe mitgetheilt, welche 8 Gr. Magnesia, 80 Gr. Zuckersyrup u. 20 Gr. Wasser enthielt. Gobley hat gefunden, dass selbst bei der doppelten Menge Wassers bei längerm Stehen solche Mischungen steif werden, in Folge einer Hydratisirung der Magnesia. Will man also eine dergleichen Mixtur nicht auf der Stelle verbrauchen, so muss man mindestens das 10fache Gewicht der Magnesia an Wasser nehmen, wenn die Mischung flüssig bleiben soll. (*J. de Pharm.* 1843. *Dec. p.* 459—461.)

Digitized by Google

Bestimmung des Mangans. Nach Ebelmen ist die gewöhnliche Art, das Mangan als Oxyd zu bestimmen, wegen der Neigung des letztern, in Hyperoxyd überzugehen, nicht zu empfehlen; man soll vielmehr die auf irgend eine Art erhaltne höhere Oxydationsstufe des Mangans allemal als Oxydul dadurch bestimmen, dass man sie in einem Platintiegel, dessen Deckel ein Loch zu Einführung eines Rohres hat, erhitzt und durch eingeleitetes trocknes Wasserstoffgas reducirt. Man setzt die Gaszuleitung fort, bis der Tiegel völlig erkaltet ist und wägt dann sogleich. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. VIII. p.* 508.)

Reagens auf Stickstoff. Bei Abwesenheit von Ammoniak u. Salpetersäure kann man nach Lassaigne den Stickstoffgehalt eines Körpers am besten dadurch nachweisen, dass man ihn mit Kalium in einem Glasröhrchen zum Glühen erhitzt, den Rückstand mit Wasser behandelt, filtrirt und die Lösung mit einem Eisenoxydoxydulsalze und Salzsäure versetzt. Bei Anwesenheit von Stickstoff entsteht ein blauer Niederschlag. (*Comptes rendus XVI. p.* 387.)

Analyse der Legirungen von Zinn und Antimon. Chevallier und Lassaigne haben gefunden, dass eine solche Legirung bei Behandlung mit Salzsäure kein oder nur sehr wenig Antimonwasserstoffgas giebt, während sich das Antimon als schwarzes Pulver abscheidet. Behandelt man dagegen die Legirung mit Salpetersäure, trennt das gelbliche unlösliche Gemenge von Zinnoxyd und antimoniger Säure, glüht es, wobei es grünlich wird, und behandelt es mit Schwefelsäure und Wasser, so erhält man eine reichliche Entwicklung von Antimonwasserstoffgas und beim Anzünden grosse glänzende Antimonflecken. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 13.)

Syrupus Gentianae. Um einen stets klar bleibenden Enziansyrup zu erhalten, soll man nach Tauvel 48 Gr. gröblich gepulverte Enzianwurzel im Deplacementsapparate mit kaltem Wasser behandeln, so lange noch ein ziemlich gesättigter Auszug durchläuft, die Flüssigkeit filtriren und rasch mit einem kochenden Zuckersyrup von der Consistenz mischen, dass das Gemisch 30° wiegt. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 19.)

Verfälschung des Santonins. Nach Ruspini wird das S. nicht allein mit *G. arabicum*, sondern auch mit Boraxsäure verfälscht, was man leicht daran erkennt, dass beim Schmelzen ein leichtes Decrepitiren und Aufblähen unter Entweichung von Krystallwasser eintritt; nimmt man das Schmelzen auf Papier vor, so breitet sich das Santonin geschmolzen auf dem Papiere aus, während die Borsäure als Pulver zurückbleibt. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 29.)

Pilules purgatives von Chassaigne de Brauséjour, ein französisches brevetirtes Geheimmittel, bestehen aus 75 Th. *Extr. Colocynth.*, 75 *G. Gutti*, 50 *Calomel*, 60 *Sap. med.* und q. s. *syrup. Zingib.* (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 20.)

Darstellung von reinem Stickstoffgas. Nach Marchand in Fécamp erhält man reichlich reines Stickstoffgas, wenn man in einer Retorte eine Auflösung von Chlorkalk mit Aetzammoniak zusammenbringt. (*J. de Ch. méd.* 1844. *Janv. p.* 15.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

19. Juni 1844. № 26.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über das Stärkmehl, von Schleiden. — Apparat zu Darstellung und Auswaschung von Niederschlägen in sauerstofffreier Atmosphäre, von W. Bertz. — Ueber die Galläpfel von *Terebinthus* u. *Pistacia*, von Guibourt. — Athmungsapparat zum Gebrauche bei chemischen Arbeiten, von Grote. — Apparat zur Analyse und Prüfung kohlensaurer Alkalien und Erden, von Ure. — John Hams Instrument zu Bestimmung des sp. Gewichts von Flüssigkeiten. — Ueber Einwirkung des Chlors auf Kohlensäureäther und Bernsteinäther, von Cahours.

KL. MITTH. Quecksilberjodid. — Darstellung von Gallussäure aus Tinte. — Uebergang der Benzoësäure in Hippursäure. — Verhalten des chromsauren Kalis zu Chlor. — Darstellung des Buttersäureäthers für Rumfabrication. — Geruch des Castoreums. — Explosionen bei Kaliumdarstellung. — Vorkommen von *rad. Helleb. albi* unter *rad. Imperatoriae.*

Untersuchungen über das Stärkmehl, von Schleiden*.

Bekanntlich sind wir in unserer Kenntniss über den eigentlichen Bau des Stärkmehls noch nicht über das hinausgekommen, was die Untersuchungen von Fritzsche gelehrt haben. Folgende Beiträge des

* Der Schluss einer sehr lesenswerthen Abhandlung des Verf. über die Wichtigkeit mikroskopischer Untersuchungen überhaupt. Der Verf. macht in derselben besonders auf die Taschenmikroskope von Körner in Jena aufmerksam; dieselben sind in einem Kästchen, auf dessen Deckel das Stativ aufgeschraubt wird. Der bewegliche Tisch ist mit einer Schraube zum Feststellen beim Präpariren und mit einer Scheibe versehen, um das Licht von unten zu mässigen oder ganz abzusperren. In einen beweglichen Arm können die vier Doppellinsen eingesetzt werden, welche eine klare und schöne Vergrösserung von 15—100 mal im Durchmesser gewähren. Bei Anwendung der Linsen No. 1. bis 3. kann man mit Bequemlichkeit präpariren. Dieses Instrument ist für alle entomologische, pharmakognostische und botanische Untersuchungen, und selbst für ganz genügende anatomische Beobachtungen völlig ausreichend und zweckmässig eingerichtet und kostet nebst Kästchen und Apparat nur 3 Friedrichsd'or oder 17 Thlr. pr. Cour. Der Verf. prüft jedes einzelne Instrument selbst, ehe es die Werkstätte verlässt.

Digitized by Google

Verf. zu näherer Kenntniss dieser Substanz werden daher sicher nicht unwillkommen sein:

A) Kartoffelstärke. Die gewöhnliche käufliche Kartoffelstärke bildet ein ziemlich gröbliches glänzend weisses Pulver untermischt mit grösseren Stücken. — Zwischen den Fingern lässt es sich feiner zerreiben, fühlt sich dabei ziemlich hart an und knirscht auch etwas zwischen den Zähnen. Angefeuchtet ballt es sich in grösseren Massen und bleibt getrocknet zusammen, ohne zu zerfallen. Wenn dagegen diese Stärke durch längeres Extrahiren mit kaltem Wasser, mit Alkohol und Aether völlig gereinigt ist, stellt sie ein äusserst feines glänzendes Pulver dar, welches angefeuchtet und getrocknet nicht mehr zusammenhängt. Es gehört ziemlich lange Zeit dazu, bis man die Stärke von allen anhängenden fremden Stoffen vollständig gereinigt hat, und die Reinigungsmittel zeigen noch lange Spuren von eiweissartigen Stoffen und von Fetten. Die so verschiedenen Ansichten über die chemischen Verhältnisse des Stärkemehls scheinen besonders darin ihren Grund zu haben, dass man niemals mit ganz reinem und stets mit verschiedenartig verunreinigtem Material experimentirt hat.

Unter dem Mikroskope bei 100maliger Vergrösserung erkennt man die einzelnen Stärkekörnerchen als kleine feste, immer eiförmige Körperchen. (Taf. I. Fig. 1.) Abweichungen von dieser Form sind verhältnissmässig sehr selten. — Am schönsten und deutlichsten bei der frisch aus der Kartoffel gewonnenen Stärke erkennt man an dem spitzeren Ende einen kleinen schwarzen Punkt, Fritzsche's Kern. Sehr selten und nur bei sehr viel stärkerer Vergrösserung zeigt er sich an der Kartoffel als ein Fleckchen mit so dünner Substanz erfüllt, dass man ihn als ein Loch oder vielmehr als eine kleine Höhle in der dichteren Masse ersehen kann. Viel deutlicher zeigt sich diess aber bei der Stärke aus den Zwiebeln einiger Liliaceen, und wird durch die Vergleichung mit andern Stärkearten zur völligen Gewissheit. Um diesen sogenannten Kern herum ziehen sich bald blässer, bald schwärzer, bald näher, bald ferner eine Anzahl von Linien, die anfänglich kreisförmig um den Kern gehen, weiterhin aber sich mehr und mehr dem eiförmigen nähern, weil sie ellipsenähnlich den Kern als Brennpunkt einschiessen. Die zwischen zwei solchen Linien eingeschlossene Substanz zeigt sich bald heller, bald dunkler, oft an einzelnen Stellen mit auffallender Helligkeit (Taf. I. Fig. 2.) und ein geübter mikroskopischer Beobachter erkennt bald, dass er Lagen von verschiedener Dichtigkeit vor sich hat, und dass im Allgemeinen die äusseren dichter sind als die innern, die an der frischen Stärke oft fast gelatinös erscheinen. Die dunkeln Linien schneiden bei keinem Körnchen die Linien des äussern Umrisses, und wenn sie an dem spitzen Ende auch noch so dicht neben einander liegen, so ist doch jede Linie vollständig. Lässt man ein einzelnes Korn mit recht schwachen Linien unter dem Mikroskop sich umdrehen*, so sieht man, dass

* Was man durch Zusatz von einem Wassertröpfchen, wodurch ein kleiner Strom entsteht, leicht bewirken kann.

Digitized by Google

die Linien von allen Seiten betrachtet gleich bleiben und stets in derselben Weise um den Kern laufen. Daraus folgt denn, dass es nicht etwa Zeichnungen auf der Oberfläche sein können, sondern dass es die Berührungsflächen vieler um einander gelagerter hohler, eiförmiger Schalen sind, aus denen das ganze Korn zusammengesetzt ist.

Zuweilen gelingt es, wenn man aus einer recht stärkereichen Kartoffel mit recht scharfem Rasirmesser einen feinen Schnitt macht, dass man einige Stärkekörnchen scharf durchschnitten unter dem Mikroskop erblickt und hierbei überzeugt man sich vollkommen, dass die Sache sich so, wie angegeben, verhält und insbesondere, dass die Schichten nach innen im Allgemeinen wasserreicher, gelatinöser, nach aussen wasserärmer und derber sind.

Völlig ausgetrocknete Körner zeigen eine geringere Zahl von Linien, diese aber häufig stärker, und oft kann man deutlich erkennen, dass eine solche recht breite schwarze Linie einer kleinen Luftschicht entspricht (Taf. I. Fig. 3.). — Lässt man Stärke längere Zeit in Gummiwasser liegen, so verschwinden die Linien allmälig immer mehr und mehr, trocknet man sie dann mit dem Gummi ein, bis sie eine ganz zähe mit dem Messer schneidbare Masse bilden, so kann man leicht durch feine Spänchen, die man abschneidet, eine grosse Menge Durchschnitte und selbst kleine aus einem einzelnen Korn herausgeschnittene Scheiben erhalten. An diesen letztern erkennt man dann eine ziemlich homogene Substanz, die in der Mitte ein ziemlich unregelmässiges Loch hat, welches natürlich durch das Austrocknen der innern wasserreicheren Schichten entstanden ist. (Taf. I. Fig. 4.)

Behandelt man die Stärke unter dem Mikroskop mit Schwefelsäure, so treten sehr verschiedene Erscheinungen ein, je nachdem die Säure stärker oder schwächer, die Einwirckung rascher oder langsamer ist. Bei raschem Zutritt starker Säure wird das Korn gleich an dem Punkte, wo es von der Säure berührt wird, angegriffen, bläht sich wolkenartig auf und löst sich allmälig auf, und dieses schreitet ruhig bis ans andere Ende des Korns fort. Oft sieht man Körner, die an einem Ende schon völlig verflüssigt sind, am andern Ende noch ganz scharf gezeichnet sind, und selbst Kern und Schichten noch zeigen. Dabei wird die ganze Masse des Korns durchaus gleichförmig angegriffen, und es findet nicht etwa ein Aufreissen der äussern Schichten und ein Hervorquellen des flüssigen Inhaltes Statt. (Taf. I. Fig. 5.) Bei langsamerer Einwirkung der Säure zeigen sich zwei verschiedene Formen der Auflösung gleich häufig, die wahrscheinlich von dem verschiedenen Concentrationsgrade der Säure abhängig sind. Bei verdünnterer Säure wird das Korn allmälig durchsichtig, gelatinös, quillt auf, aber in der eignen Weise, dass es an der einen Seite anfänglich einen Eindruck zeigt, und nach und nach (an der eingedrückten Stelle weniger aufquellend als aussen) völlige Becherform annimmt, und endlich von den Rändern aus allmälig aufgelöst wird. Die andere Form der langsamen Einwirkung

Digitized by Google

der wahrscheinlich noch sehr concentrirten Säure besteht darin, dass zuerst der sogenannte Kern in ein deutlich erkennbares Luftbläschen übergeht, dieses dehnt sich aus, es entstehen von ihm ausgehend ein oder zwei zackige Risse im Innern des Kornes (Taf. I. Fig. 6, 7.), dabei schwillt allmälig das Korn an, wird gelatinös, die Linien verschwinden, so weit der Riss sie berührt, und endlich wird das ganze Korn unsichtbar (aufgelöst). — Die nächste Wirkung der Schwefelsäure scheint hier zu sein, dass den innern Schichten Wasser entzogen wird. Dafür scheint denn auch die Einwirkung der trocknen Hitze zu sprechen.

Wenn man etwas Kartoffelstärke auf einem kleinen Blech so weit erhitzt, dass nur ein kleiner Theil unmittelbar am Blech eine gelbliche Farbe angenommen hat, so findet man unterm Mikroskop leicht alle möglichen Uebergangsstufen der allmäligen Veränderung, die hier höchst merkwürdig ist und über die Structur des Stärkekorns die besten Aufklärungen giebt. Die erste Wirkung ist auch hier natürlich ein Austrocknen, wodurch der sogenannte Kern in ein Luftbläschen verwandelt wird, welches sich so charakteristisch zeigt, dass man daran jedesmal die Anwendung trockner Wärme erkennen kann, z. B. bei der *Mandiocca farinha*, beim Sago etc. (Taf. I. Fig. 27.) — Gleichzeitig trennen sich ebenfalls in Folge des Austrocknens die einzelnen Schichten von einander, die Trennungslinien werden schärfer, schwärzer, breiter und selbst als breitere oder schmälere Luftschichten deutlich erkennbar; an einzelnen Stellen hängen die Schichten fester, an andern weniger an einander, und hier bilden sich dann grössere lufterfüllte Räume. Nach und nach blättern sich die einzelnen Schichten wie Zwiebelschalen von einander ab, indem an einzelnen Punkten eine förmliche Schmelzung (Umwandlung in Gummi) vor sich geht. Die Taf. I. Fig. 8, 9. zeigt einige der charakteristischsten Stufen dieser allmäligen Umwandlung des Stärkekorns.

Verfolgt man ferner die Einwirkung des allmälig bis zum Sieden erhitzten Wassers, so zeigt sich anfänglich eine Veränderung, die der zuletzt bei der Schwefelsäure beschriebenen sehr ähnlich ist. — Nur in den spätern Stadien ist die Erscheinung infofern verschieden, dass der Riss im Innern sich allmälig in eine grosse Höhle verwandelt, und das ganz aufgequollene Korn dann aussieht, wie ein zusammengefallener sehr dickhäutiger Sack. (Taf. I. Fig. 10.) Nach und nach werden dann die Umrisse undeutlicher, aber immer bleibt die aus einem Korn entstandene Kleistermasse zusammenhängend, und wenn man noch so dünne gekochten Kleister unterm Mikroskop mit Wasser vermischt betrachtet, so erkennt man durch Jod die einzelnen aufgequollenen Körner, während das zugefügte Wasser niemals eine blaue Färbung annimmt. Der Verf. hat das Kochen nicht Tage lang fortsetzen können, glaubt aber schliessen zu dürfen, dass Stärke zwar eine grosse Menge Wasser in sich aufnehmen und dadurch zu einem grossen Volumen anschwellen kann (obwohl auch das seine Gränze zu haben scheint), dass sie sich aber niemals weder in kaltem noch kochendem Wasser wirklich auflöst.

Digitized by Google

Wenn man Stärke etwa mit dem doppelten Volumen kaltem Wasser in einer Reibschale eine halbe Stunde lang zusammenreibt, so erhält man eine klebrige, fadenziehende, fast steife Salbe. — Unter dem Mikroskop zeigt sich dann ein grosser Theil der Körner auf sehr mannichfache Weise zerquetscht, zerrissen und zerstückelt, zum Theil in kleine Flöckchen zerrieben, besonders aber die innern (wasserhaltigeren) Schichten sind dabei herausgepresst, wie es scheint durch das Reiben mit noch mehr Wasser verbunden und stellen eine ganz feinflockige oder granulöse, aber zusammenhängende Masse dar, die dann durch Jod blau gefärbt wird, während alle eigentliche Flüssigkeit umher (das Wasser) völlig ungefärbt bleibt.

Alle diese Versuche wurden öfter mit verschiedener käuflicher (ungereinigter) Kartoffelstärke, aber immer auch alle bei einer und derselben Sorte angestellt und gaben dem Wesentlichen nach stets dieselben hier mitgetheilten Resultate. —. Bei allen Versuchen wurde stets auch Jod angewendet und niemals zeigte sich auch nur die entfernteste Andeutung, dass im Stärkekorn irgend ein Theil vorkomme, der nicht von Jod ganz auf dieselbe Weise gefärbt würde. Niemals zeigte sich die geringste Erscheinung bei diesen Versuchen, bei deren Erklärung etwas anderes hätte zu Hülfe gerufen werden müssen als die so leicht zu constatirende Thatsache, dass die Schichten des Stärkekorns, je weiter nach Innen, auch desto wasserhaltiger sind, und etwa die unwesentlichen von anhängenden oder eingedrungenen Spuren Eiweiss, Fett oder Wachs herrührenden, höchst geringen Verschiedenheiten der äussern Schichten, die nur darin bestanden, dass sie, bald mehrere bald wenigere, etwas später von den Auflösungsmitteln angegriffen wurden. Zur Controlirung dieser letzten Thatsache wurden übrigens stets dieselben Versuche mit völlig gereinigter Stärke angestellt.

B) Ueber das Vorkommen der Stärke und ihre verschiedenen Formen in der Pflanzenwelt.

I. Formlose Stärke. Bis jetzt fand Schl. nur in zwei phanerogamen Pflanzen formlose Stärke (als Kleister) in den Zellen, nämlich im Samen von Cardamomen immer und in der Rinde der Jamaica-Sarsaparille. Jedoch ist bei der letztern Pflanze wohl möglich, dass die Art des Trocknens am Feuer die bei der Sarsaparille überhaupt häufig vorkommende Stärke so eigenthümlich verändert habe. Am meisten findet er sich in den so abweichend gefärbten rothen Wurzeln, selten in den gelben, welche beide aber bis jetzt nicht im Handel als Unterarten der *Sarsaparille de Jamaica* unterschieden werden.

II. Einfache Körner. Der grösste Theil der Pflanzen zeigt ganz einfache (einzelne) Körner, zwischen denen nur selten einzelne Zwillinge und Drillinge als Ausnahmen auftreten. Man kann wieder folgende Gruppen unterscheiden:

I. Rundliche Körner.

A. Mit scheinbar ganz fehlender Centralhöhle (Fritzsche's Kern)

Digitized by Google

1) Ganz kleine fast kuglige Körnchen fast überall in der Pflanzenwelt.

B. Mit kleiner rundlicher Centralhöhle.

a) Mit deutlicher Schichtenbildung.

2) Sehr plumpe, rohe und oft wie verkrüppelte Körner, bei den Cycadeen.

3) Eiförmige Körner. Bei den Kartoffeln. (Taf. I. Fig. 11. u. 12.*)

4) Muschelförmige Körner. Bei den grössern Liliaceen, nämlich *Fritillaria*, *Lilium* etc. (Taf. I. Fig. 13.)

b) Mit undeutlicher oder fehlender Schichtenbildung.

5) Abgerundet-polyedrische Körner. Bei *Zea Mays*. (Taf. I. Fig. 14.)

6) Scharfkantig-polyedrische sehr kleine Körner. Bei *Oryza sativa*.

C. Mit länglicher Centralhöhle.

7) Rundliche oder ovale Körner, im trocknen Zustande gewöhnlich in den innern Schichten einen sternförmigen Riss zeigend. Bei Leguminosen *Pisum*, *Phaseolus*. (Taf. I. Fig. 15. 16.)

D. Ganz hohle scheinbar becherförmige Körner.

8) Sehr ausgezeichnet in dem Rhizom von *Iris florentina* und den verwandten Arten. (Taf. I. Fig. 17.)

II. Flachgedrückte linsenförmige Körner.

9) Bald mit, bald ohne deutliche Schichtenbildung, bald mit centraler, bald mit excentrischer, bald kleiner rundlicher, bald länglicher, bald sternförmig aufgerissener Höhle. Bei *Triticum*, *Hordeum*, *Secale*. (Taf. I. Fig. 18.)

III. Ganz platte Scheiben.

10) Mit deutlichen Schichten, von denen aber zur Zeit noch zweifelhaft ist, ob sie völlig herumgehen oder nur auf einander gelegte Menisken sind. Ersteres ist nur wegen der Analogie und wegen der Erscheinungen beim Rösten und Auflösen in Schwefelsäure wahrscheinlich. Nicht bei allen Scitamineen, wie Meyen angiebt, sondern ausschliesslich bei den Zingiberaceen Lindl., weder bei Cannaceen, noch bei Marantaceen. (Taf. I. Fig. 19.)

IV. Stabförmige Körperchen.

11) Mit länglicher Centralhöhle, im Milchsaft der einheimischen Euphorbien und einiger tropischen. (Taf. I. Fig. 20.)

V. Völlig unregelmässige Körper.

12) Im Milchsaft vieler tropischer Euphorbien. (Taf. I. Fig. 21.)

III. Zusammengesetzte Körner. Hierbei finden sich in der Pflanze oder dem Pflanzentheile nur ausnahmsweise einfache Körner.

I. Die einzelnen Körner in der Zusammensetzung ohne deutliche Centralhöhle.

---

* Fig. 11. ist eine Kartoffelzelle mit dem Körnchen; Fig. 12. eine isolirte Zelle einer weichgekochten Kartoffel.

Digitized by Google

13) Zu 2, 3 oder 4 nach einfachsten Typen zusammengesetzt bei den Marantaceen, *Aponogeton*, *Marattia*. (Taf. I. Fig. 22.)

14) Zu 2—6 meist höchst regelmässig zusammengesetzt, selten unregelmässig. Bei sämmtlichen Sarsaparillesorten. (Taf. I. Fig. 23.)

II. Die einzelnen Körner in der Zusammensetzung mit deutlicher Centralhöhle.

a) Alle Theilkörnchen fast gleich gross.

15) Zu 2—4 nach einfachen Typen vereinigt, Centralhöhle klein und rundlich. Beim *Manjoc*.

16) Zu 2—4 nach einfachen Typen vereinigt, Centralhöhle gross und äusserst zierlich, sternförmig aufgerissen. Bei *Colchicum autumnale*. (Taf. I. Fig. 24.)

17) Zu 2—4 nach einfachen Typen vereinigt, die einzelnen Körner ganz hohl, scheinbar becherförmig. Ausgezeichnete Form in *Radix Iwarancusae* (*Anatherum Iwarancusae*). (Taf. I. Fig. 25.)

18) Zu 2—12 in sehr unregelmässigen Gruppen vereinigt. In der Knolle von *Arum maculatum*. (Taf. I. Fig. 26.)

b) An ein grösseres Korn sind mehrere kleinere Körnchen angewachsen.

19) Bei *Sagus Rumphii* etc., überhaupt beim Sago. (Taf. I. Fig. 27.)

Alle vorstehend aufgeführten Formen lassen sich bei der hundertmaligen Vergrösserung des Körner'schen Mikroskops deutlich erkennen, und die Figuren sind eben so gezeichnet, wie sie unter jener Vergrösserung erscheinen. Für den praktischen Zweck sieht man leicht, wie sicher man auf diese Weise mit einem einzigen Blick durchs Mikroskop die meisten Formen der Stärke erkennen und jede Vermengung derselben, also jede Verfälschung, sogleich entdecken kann. So z. B. ist eine Verfälschung des ostindischen Arrow-root nur möglich durch das Stärkemehl von Pflanzen, die viel zu selten sind, um sie dazu benutzen zu können, und deren Stärke ohnehin vielleicht ganz dieselben Eigenschaften hat, wie die von *Maranta arundinacea*. Das ostindische Arrow-root ist aber vollends mit keiner Stärkeart zu verwechseln und zu verfälschen, als mit den Stärkearten der Zingiberaceen überhaupt, welches wohl alles völlig identisch sein wird, aber kaum von andern Pflanzen dieser Familien, als von den bekannten Curcumaarten, mit Vortheil wird gewonnen werden können. (*Arch. d. Pharm. XXXVII. p.* 300—310.)

Apparat zu Darstellung und Auswaschung von Niederschlägen in sauerstofffreier Atmosphäre, von W. Beetz.

Der hier zu beschreibende Apparat gewährt die Bequemlichkeit, dass man in ihm den Niederschlag in einer beliebigen Gasatmosphäre darstellen, beliebige Zeit hindurch darin digeriren, auf das Filtrum

Digitized by Google

bringen, waschen und trocknen kann, so dass derselbe während der ganzen Operation nicht viel mit der Atmosphäre in Berührung kommt. Seine Construction ist folgende:

Der Kork eines auf der Berzelius'schen Lampe stehenden Kolbens (Fig. 31. *a* Taf. I.) ist dreifach durchbohrt. Durch die Oeffnungen sind ein kurzes knieförmiges Rohr *d*, ein Trichter *b*, der durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, und ein bis auf den Boden reichendes Rohr eingebracht. Das Rohr *c* führt luftdicht durch den Kork einer Glocke *e*, ist in derselben seitwärts gebogen und in einer Spitze ausgezogen. Die Glocke ist durch Quecksilber gesperrt, indem sie durch eine Klemme schwebend gehalten wird. Das Rohr des unter der Glocke stehenden Trichters *g*, der ein Filtrum enthält, ist gebogen, wie aus der Abbildung hervorgeht, und der ganze Trichter wird von der Klemme *h* so gehalten, dass er mit derselben und einem untergesetzten Glas mittels der Scheibe *k* herumgedreht werden kann. Will man den Apparat anwenden, so leitet man durch kaustisches Kali gewaschenes Wasserstoffgas unter die Glocke, während man das Rohr des Trichters *g* durch untergesetztes Quecksilber sperrt. Das Gas geht dann durch das Rohr *c* und den Kolben, und erfüllt beide allmälig durch Verdrängung der Luft. Ist diess geschehen, so bringt man die zu fällende Lösung in den Kolben, und kocht sie, um sie von der eingeschlossenen Luft vollkommen zu befreien. Dann bringt man das Fällungsmittel auf demselben Wege in den Kolben, nachdem er zuvor ebenfalls ausgekocht war, und kocht den entstandenen Niederschlag, während das Gas zu strömen fortfährt, und dadurch zugleich das Stossen im Kolben verhindert. Soll der Niederschlag auf das Filtrum gebracht werden, so unterbricht man den Gasstrom und schliesst das Rohr *d*. Die Dämpfe drücken nun auf die Flüssigkeit, und treiben diese und den suspendirten Niederschlag durch das Rohr *c* auf das Filtrum. Man setzt nun ein Becherglas unter die Oeffnung des Trichters, führt das Gas wieder unter die Glocke und füllt den Kolben von Neuem mit Wasser. Diess wird wiederum gekocht und auf die frühere Weise auf das Filtrum geführt. Während das zum Waschen des Niederschlags bestimmte Wasser aus der Spitze der Röhre *c* spritzt, dreht man die Scheibe *k* mit der Klemme *h* und dem Trichter *g*, um die obern Theile des Filtrums vom anhaftenden Niederschlage zu befreien. Ist der Niederschlag vollkommen ausgewaschen, so nimmt man den Kolben fort, und sperrt das Rohr *c* sowohl als die Oeffnung des Trichters *g* durch Quecksilber, so aber, dass der Druck desselben bei der Oeffnung des Trichters viel geringer ist, als beim Rohr *c*. Das Wasserstoffgas, welches nun in den Apparat geleitet werden soll, wird über Chlorcalcium getrocknet, und entweicht durch den Trichter *g*. Gleichzeitig giesst man durch einen gekrümmten Trichter (Fig. 34. Taf. I.) concentrirte Schwefelsäure unter die Glocke, und trocknet so den Niederschlag. Sollte der Niederschlag noch nicht ganz trocken sein, nachdem man ihn herausgenommen hat, so kann man ihn noch im Vacuum weiter trocknen, da er nun nicht mehr von der atmosphä-

Digitized by Google

rischen Luft verändert wird. Verträgt der zu bildende Niederschlag die Siedhitze nicht, so werden die Lösungen durch einen Wasserstoffstrom von der eingeschlossenen atmosphärischen Luft befreit und kalt gemischt; das Ueberführen des Niederschlags geschieht dann etwas anders. Das Gas tritt nämlich aus dem Waschapparate in einen Wechselhahn, der in einer Stellung (Fig. 32. Taf. I.) diesen Apparat mit der Glocke, das Rohr *d* mit der atmosphärischen Luft, in der andern (Fig. 33. Taf. I.) den Waschapparat mit dem Rohr *d*, die Glocke mit der atmosphärischen Luft verbindet. In der ersten Stellung geht das Gas durch die Glocke und den Kolben, in der zweiten drückt es im Kolben auf die Flüssigkeit und treibt sie auf das Filtrum. Das Rohr des Trichters in der Entbindungsflasche muss natürlich sehr lang oder verschliessbar eingerichtet werden. (*Poggend. Annal. LXI. p.* 472—475.)

Ueber die Galläpfel von *Terebinthus* und *Pistacia*, von Guibourt.

Ledanois fand kürzlich in den alten Vorräthen eines Apothekers zu Bourgthéroulde einen von Ansehen einem getrockneten Pericarpium gleichenden Körper, welcher der Analyse nach 20 Holzfaser, 4 Harz 15 Gallussäure und 60 Gerbstoff enthielt. Guibourt hielt die Drogue für den Gallapfel einer Terebinthusart. Er verglich sie indessen mit den Notizen, welche sich bei Lobel, Clusius und Bauhin über Galläpfel von *Pistacia* und *Terebinthus* finden, und mit Exemplaren seiner eigenen Sammlung. Hiernach lassen sich nun drei Arten solcher krankhaften Excrescensen aufstellen:

1) Hornförmiger Gallus von *Terebinthus* (Fig 35. u. 36. stellen ein kleines Exemplar dar); bereits abgebildet von Lobel (*Observat. p.* 538) und Clusius (*Hist. plant. rar. p.* 15). Hat die Form einer langen, abgeplatteten, in der Mitte bauchigen, an den Enden zugespitzten Blase; ist am Stiele, zuweilen weiterhin noch einmal gebogen; wird bis 17 Centimeter lang und 17 Millim. breit, aber nur 1 Millim. dick, ist roth, ausserhalb glatt, gestreift, innen hohl (bis auf Insektenexcremente). Die Substanz ist dicht, durchscheinend, mit weissen, durchgehenden Holzfasern gemischt. Lässt häufig einen harzigen Saft ausschwitzen, schmeckt stark adstringirend, leicht aromatisch, dem Chios-Terpenthin ähnlich. Stets einfach und in eine einfache Spitze endend, weil durch den Insectenstich aus einer Endknospe entstanden. Man soll sich dieser Terebinthusgalläpfel in Kleinasien technisch in grosser Menge bedienen.

2) Hornförmiger Gallus von *Pistacia* (Fig. 37.); von Lobel (*Adversaria p.* 412) an einer *Pistacia narbonensis* abgebildet. 4—6 Centimeter lang, 18—15 Millim. breit, gebogen, scharf gespitzt, der Länge nach etwas gewunden, mit dicker grauer Epidermis versehen und zuweilen einzelnen drüsigen Erhabenheiten,

Digitized by

aus denen gelbes Harz ausschwitzt. Substanz 1/3 — 1/2 Millim. dick, fast schwarz, zerbrechlich, leicht; Geschmack schleimig, schwach aromatisch, durchaus nicht adstringirend.

3) Blüthenstiel-Gallus (*Cauliflower Gall.* Fig. 38. u. 39.). Sowohl die kleinen eckigen Excrescenzen, welche sich in Lobel's Abbildung neben der vorigen Art an den Zweigen der Pistacia finden, als die von Ledanois gefundnen Bruchstücke, als endlich ein ganzes Exemplar aus Guibourt's Sammlung gehören wahrscheinlich zusammen und sind durch Insectenstich entartete Blüthenknospen. An der Basis bieten sie meist noch einige mit Harz getränkte Schuppen dar. Diese Galläpfel breiten sich vom Stiele aus fächerförmig aus, und zeigen mehr oder weniger tiefe Einschnitte am Rande. Guibourt's Exemplar ist 47 Millim. lang und 32 Millim. breit; in den Vertiefungen zeigt es noch einen gelblichen Reif, sonst ist es braun und glatt. Die Substanz ist über 1 Millim. dick, weisslich, durchscheinend, auf dem Schnitte harzglänzend, von rein adstringirendem, nicht harzigem Geschmacke. Diese Art scheint die gerbstoffreichste zu sein.

Pereira besitzt zwei Arten orientalischer Galläpfel, deren eine (Fig. 44. u. 45.) er durch Royle aus Bokhara unter den Namen *Goul-i-pista* oder Pistacien-Galläpfel erhielt. Dieselben sind in der Form von allen oben beschriebenen Arten verschieden. Royle versichert, sie kämen von der Pistacie. Aber der rothen Farbe und des adstringirenden Geschmacks wegen ist Guibourt geneigt, diese Galläpfel dem Terebinthus zuzuschreiben. Auch die von Kämpfer (*Amoen. p.* 409 u. 413) am Terebinthus beschriebenen Galläpfel weichen der Form nach ab, schliessen sich aber durch ihre rothe Farbe und ihren Terpenthingeruch an.

Eine andere Art Galläpfel (Fig. 40—43.) erhielt Pereira durch Reeves aus Canton als *Woo-pei-tsze*, oder chinesische Galläpfel. Diese sehr verschiedenartig gestalteten, gerbstoffreichen Galläpfel sind schon von du Halde (*Despript. de la Chine. Paris* 1770) beschrieben und von Brande (*Phil. Transact.* 1817. *p.* 39) analysirt. Das chinesische Buch *Pun-Traou* giebt eine Abbildung eines Zweiges mit anhängenden Galläpfeln. Auch Geoffroy jun. (*Mém. de l'Ac. roy. des Sc.* 1724. *p.* 320) beschreibt diese Galläpfel als Oupeytre (*Oreilles des Indes*, Judasohren). Guibourt zweifelt nicht, dass sie trotz ihrer hellgrauen oder weissen Farbe, welche von dem verschiedenen Alter abhängen kann, mit der oben beschriebenen dritten Art zu identificiren sind. (*Pharmac. Journal and Transact.* 1844. *Febr. p.* 376—387.)

Athmungsapparat zum Gebrauche bei chemischen Arbeiten, von Grote.

Der Verf. zeigte diesen in Fig. 28. auf Taf. I. abgebildeten Apparat 1843 zu Blankenburg vor.

Digitized by Google

A ist ein gläserner Cylinder, von beiläufig 6—8 Zoll Höhe und 2—2½ Zoll Weite.

B ein auf den Cylinder genau schliessender Deckel von gewöhnlichem Weissblech, an welchen unten die Röhre *a*, oben die kurze Röhre *b* angelöthet ist. — Die Röhre *a* reicht fast bis auf den Boden des Cylinders und erweitert sich unten trichterförmig. Der Trichter *g* ist unten etwa 1 Zoll weit und mit einer fein durchlöcherten Platte geschlossen. — (Weil kein anderes Material zu Gebote stand, hat Gr. die Röhre *a* vorläufig aus Blech machen lassen. Zweckmässiger wird dieselbe aus Glas oder Porcellan gefertigt.)

C ist eine blecherne Röhre, etwa 3 Zoll lang, in welcher bei *cc* kleine Trichter angebracht sind, welche verhindern, dass die Flüssigkeit aus dem Cylinder beim Athmen, oder bei heftiger Bewegung des Apparates bis zu *D* oder gar in den Mund komme. Die Röhre *C* wird luftdicht in *b* befestigt. In die Röhre *C* wird das Rohr *D* gesteckt. Es besteht aus dem Hornstücke *d*, dem elastischen Schlauche *e* und dem hörnernen Mundstücke *f*.

Der Durchgang der Röhre *a* und *D* und der Trichter *cc* ist beiläufig 2 Linien.

Die Anwendung des Apparates gründet sich darauf, dass man die einzuathmende Luft durch eine Flüssigkeit streichen lässt, welche die eingemengten Gase bindet. Bei Chlor, schwefliger Säure, salpetriger Säure, Chlorwasserstoffsäure, Blausäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoffgas, also durch Aetzlauge, bei Ammoniak durch Schwefelsäure, bei Arsenwasserstoffgas durch eine Auflösung von Quecksilbersublimat oder eines andern passenden Metallsalzes u. s. w.

Beim Athmen einer Luft, die stark mit Schwefelwasserstoffgas gemengt war, schmeckt die Luft noch etwas Weniges nach diesem Gase, jedoch war es keinesweges so bedeutend, dass man dadurch incommodirt worden wäre. Bei den übrigen Gasen, welche in diese Kategorie gehören, erhielt man die Luft durchaus rein.

Der Apparat wird beim Gebrauche etwa 2—2½ Zoll hoch mit der passenden Flüssigkeit gefüllt und zweckmässig an einer Schnur um den Hals gehängt, damit man beide Hände frei behält.

Um sich desselben zu bedienen, bedarf es einer geringen Uebung, die man jedoch recht bald erlangt. Anfangs wird man nämlich häufig unwillkürlich durch die Nase athmen. (*Arch. der Pharm. XXXVII. p.* 55—57.)

Apparat zur Analyse und Prüfung kohlensaurer Alkalien u. Erden, von Ure.

Des Verf. machte kürzlich in einem längern Vortrage über Alkalimetrie, Acidimetrie und Chlorometrie vor der *Pharm. Soc.* in Lond. darauf aufmerksam, dass er bereits 1817 im Wesentlichen folgendes Instrument zu Bestimmung des Kohlensäuregehaltes käuflicher

Digitized by Google

kohlensaurer Salze angegeben habe. Das Instrument (Fig. 29. auf Taf. I.) besteht aus einem etwa 1200 Cub.-Centimeter fassenden graduirten Glascylinder *A*, der von oben herab von 0 bis 1000 getheilt ist, so dass unter dem Endpunkte der Skala noch etwa 200 Cub.-Centimeter Raum bleiben. Dieser Cylinder ist oben mit einem durchbohrten Korke versehen, unten aber mit einer Tubulatur, welche durch das Caoutchoucrohr *E* mit der am Ende umgebogenen (durch einen krummen Draht aufrecht gehaltnen) Röhre *B* verbunden ist. In den Kork wird das ausgezogne Ende einer Flasche *C* gebracht, in welches das Glasrohr *F* eingesetzt ist. Die Flasche hat eine weite Oeffnung, welche durch einen Kork geschlossen werden kann, der die Glasröhre *D* hindurchlässt. — Man füllt nun *A* mit Wasser und bedeckt das Wasser mit einer Oelschicht; bringt dann in *C* so viel von dem zu untersuchenden kohlens. Salze, dass es in chemischreiner Gestalt gerade 1000 Cub.-Centimeter Kohlensäure geben würde, also von Pottasche 3,86 Grm., Soda 4,52, kohlens. Kalk 4,21, doppelkohlensaures Kali 4,2, doppelkohlens. Natron 3,525; giesst dann etwas Wasser darauf, und, nachdem man den Kork aufgesetzt hat, durch *D* allmälig 10 Cub.-Centim. eines Gemisches aus 4 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser zu. Die Kohlensäure entwickelt sich, gelangt durch *F* nach *A* und verdrängt daraus das Wasser, dessen Ausfluss man dadurch erleichtert, dass man das Rohr *B* mit der Hand allmälig neigt. Ist alle Schwefelsäure zugegossen, so verstopft man *D*, fährt aber mit der Neigung von *B* fort, bis das Wasser in *A* nicht mehr sinkt. Man liest dann den Grad ab, bei welchem das Niveau der Flüssigkeit steht, zieht von den gefundenen Cub.-Centimetern 10 ab für die zugegossene Schwefelsäure, und der Rest, dividirt durch 10, giebt unmittelbar an, wie viel p. c. reines kohlensaures Kali u. s. w. in der untersuchten Substanz enthalten war. (*Pharm. Journ. and Transact.* 1844. *March. p.* 435—437.)

John Hams Instrument zu Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten.

Folgendes Instrument erlaubt, wenn die Scala genau gearbeitet und mit einem Vernier versehen ist, eine sehr grosse Genauigkeit, und ist auch in Bezug auf Schnelligkeit und Leichtigkeit des Gebrauchs fast allen andern Methoden vorzuziehen. Es ist in Fig. 30. auf Taf. I. dargestellt. *A* und *B* sind zwei etwa 2 Fuss lange, $^1/_4$—$^3/_4$ Zoll im Lichten weite Glasröhren, oben durch ein krummes Rohr *C* von Messing mit einander vereinigt. Das Verbindungsrohr *C* ist mit einem Hahne versehen. Die offnen untern Enden von *A* und *B* stehen in 2 Bechern *D* und *E*, deren einer destillirtes Wasser, der andere die zu prüfende Flüssigkeit aufnimmt. Die beiden Becher stehen auf Stellschrauben *F* und *G*, welche unter einander durch eine Festung *H* festgehalten sind, in der sich auch die Muttern befinden.

Digitized by Google

Hinter den Röhren ist eine in 200—2000 Theile getheilte Scala befestigt. Hat nun der eine Becher destillirtes Wasser, der andere die zu prüfende Flüssigkeit aufgenommen, so saugt man durch den Hahn an *C* die Luft aus den Röhren, bis die leichtere beider Flüssigkeiten fast bis ans Ende des Rohrs gestiegen ist, schliesst dann den Hahn, bringt hierauf mittels der Stellschrauben *F* und *G* die Niveaus in beiden Bechern auf gleiche Höhe und liest dann in der Scala die Flüssigkeitshöhen ab, welche sich umgekehrt verhalten, wie die specifischen Gewichte. (*Mech. Mag.* 1844. *Jan. p.* 37.)

Ueber Einwirkung des Chlors auf Kohlensäureäther- u. Bernsteinäther, von Cahours *.

Kohlensäureäther. Der Verf. stellt ihn, wie Ettling, durch Behandlung von Oxaläther mit Kalium dar; er fand ihn auch als klare, farblose, angenehm riechende, brennend schmeckende, auf Wasser schwimmende, bei 125° unzersetzt flüchtige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit; die Analyse gab ihm 50,72 C, 8,67 H. Das spec. Gew. des Dampfes fand er = 4,09; die Rechnung nach $C_5 H_8 O_3$ giebt $\frac{8,137}{2} = 4,069$.

Lässt man in ein Glasretorte Chlorgas durch Kohlensäureäther streichen, so wird das Gas rasch absorbirt und es entwickelt sich Salzsäure; zuletzt muss man die Reaction durch Erwärmung auf 70—80° unterstützen. Wird kein Gas mehr absorbirt, so verjagt man den Ueberschuss von Chlor und Salzsäure durch einen Strom von Kohlensäuregas, und hat dann eine schwere, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit, welche besteht aus:

C	23,36	23,31	5	23,47
H	2,40	2,42	3	2,35
Cl	55,48		2	55,33
O			3	18,85
				100,00

Die vorige Verbindung erleidet durch Chlor keine weitere Einwirkung im zerstreuten Lichte, im directen Sonnenlichte absorbirt sie aber von neuem Chlorgas unter Salzsäureentwicklung, und geht in 3—4 Tagen in eine krystallinische Substanz über, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether nicht gereinigt werden kann, da sie sich zersetzt. Man presst sie zwischen Fliesspapier, wäscht sie rasch mit etwas Aether und trocknet sie im Vacuo. Sie bildet dann schneeweisse, bei mässiger Wärme schmelzbare, in der Hitze sich zersetzende

* Wir lassen hier die Details der in ihren Resultaten bereits bekannten Arbeit folgen.

Digitized by Google

Nadeln. Mit Kali behandelt giebt sie Chlorkalium und ein Kalisalz einer chlorhaltigen Säure; sie besteht aus:

C	13,43	13,35	12,78	5	12,98
H	0,23	0,23	0,16		
Cl	76,69			5	76,62
O				3	10,40
					100,00

Bernsteinäther. Bekanntlich suchte der Verf. auf diesem Wege zu entscheiden, ob die Bernsteinsäure einbasisch oder dreibasisch sei. Ist der Bernsteinäther $= C_4 H_2 O_3, C_4 H_5 O$, so müsste man allen Wasserstoff durch Chlor ersetzen können, ist er dagegen $= C_8 H_3 O_5, 2 C_4 H_5 O, HO$, so muss das Wasserstoffäquivalent des Wassers unangetastet bleiben. — Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der D'ARCET'schen sogenannten wasserfreien Bernsteinsäure mit Salzsäuregas wird kein anderer als der gewöhnliche Bernsteinäther erhalten; die Analyse des Products gab:

C	55,04	16	55,17
H	8,18	14	8,05
O		8	36,78
			100,00

Die Dichtigkeit des Dampfes wurde = 6,11 gefunden; die Rechn. giebt $\frac{12,124}{2} = 6,06$.

Behandelt man reinen Bernsteinäther in einer Retorte mit einem Strom gewaschnen Chlorgases, so erhält man zuerst das schon von MALAGUTI beobachtete Product $C_{16} H_{10} Cl_4 O_8$. Bringt man dieses mit einem Ueberschuss von Chlorgas ins directe Sonnenlicht, so erscheinen wieder Dämpfe von Salzsäure, und man erhält in einigen Tagen eine krystallinische Substanz, auf welche nun Chlorgas auch im Sonnenlichte ohne weitere Wirkung ist. Man reinigt dieselbe durch Auspressen zwischen Fliesspapier, Abwaschen mit etwas Aether, abermaliges Auspressen und Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether. Sie bildet nun kleine schneeweisse, filzig vereinigte Nadeln, welche in Alkohol und Aether löslich, bei 115—120° schmelzbar, nur zum Theil unzersetzt destillirbar sind. Sie bestehen aus:

C	15,15	15,22	15,37	16	15,45
H	0,28	0,19	0,20	1	0,16
Cl	74,25			13	74,09
O				8	10,30
					100,00

Diese Analyse sieht nun der Verf. als einen Beweis für die dreibasische Natur der Bernsteinsäure an. [Es bleibt aber immer wunderbar, dass in der Analyse des aus dem Kohlensäureäther erhaltnen Products 0,23 p. c. H gar nichts, hier aber 0,24 p. c. ein Aequivalent zu bedeuten haben. D. Red.] (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. IX.* 1843. *Oct. p.* 200—213.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Quecksilberjodid. Warrington's Beobachtungen über den gelben und rothen Zustand desselben sind folgende: Trocknes rothes Quecksilberjodid wird in der Wärme gelb, schmilzt und sublimirt zu gelben Krystallen, welche bei Sublimation in verschlossnen Gefässen und Vermeidung jeder Berührung mit andern Substanzen gelb bleiben, sonst aber wieder roth werden. Bei mikroskopischer Beobachtung findet man, dass die gelben Krystalle während des Rothwerdens sich in der Richtung der Blätterdurchgänge in Blätter spalten. Durch rasche Erhitzung kann man dieselben wieder vereinigen und dann erscheinen die Krystalle auch wieder gelb. Sublimirt man sehr langsam, so ist es möglich, unmittelbar rothe quadratische Octaëder zu erhalten, bei rascherm Verfahren erscheinen sie stets gelb und rhombisch, so dass also der Dampf der rothen Modification sich bei einer niedern Temperatur entwickelt. Fällt man Quecksilberjodid auf nassem Wege, so zeigt das Mikroskop anfängliche Bildung kleiner gelben Rhomboëder, welche später wieder verschwinden und rothen octaëdrischen Krystallen Platz machen. Setzt man einen Ueberschuss des Quecksilbersalzes oder des Jodkaliums zu, so trennen sich die rothen Krystalle erst wieder in Bruchstücke und lösen sich dann ganz wieder auf. (*J. de Pharm.* 1843. *Janv. p.* 37—40.)

Darstellung von Gallussäure aus Tinte. Da sich in schwarzer Schreibtinte beim Stehen stets Gallussäure bildet, welche aber zum Zwecke der Tinte gar nichts beiträgt, so empfiehlt Kent, sich Gallussäure dadurch zu bereiten, dass man solche Tinte (in welcher man sich durch Leimlösung überzeugt hat, dass sie keinen freien Gerbstoff mehr enthält, wie allerdings jede nicht zu alte Galläpfeltinte) mit alkoholfreiem Aether schüttelt, denselben trennt und abdestillirt; die Gallussäure bleibt zurück und die Tinte ist brauchbar wie zuvor. (*Sillim. Journ. XLVII. p.* 78.)

Den Uebergang der Benzoësäure in Hippursäure im thierischen Organismus hat Garrod auch an sich selbst beobachtet, da beim Genusse von Benzoësäure sein Urin stets Hippursäure enthielt. Er fand aber, dass der Harnsäuregehalt des Urins sich dabei **nicht** verändere, also Urr's Annahme von Mitwirkung der Harnsäure bei jener Umwandlung nicht gegründet zu sein scheine. Die rothe Färbung der Hippursäure durch Salpetersäure rührt nach G. nur von anhängenden Harnsäurekrystallen her. (*J. de Pharm.* 1843. *Janv. p.* 40—42.)

Verhalten des chromsauren Kalis zu Chlor. Nach Frémy wird trocknes Chlorgas von neutr. chroms. Kali in Rothglühhitze absorbirt, wobei Chlorkalium und Chromoxyd, letzteres bei dunkler Glühhitze in grünen glänzenden Tafeln, bei lebhafterer Hitze in sehr harten braunen Krystallen, gebildet werden. Wenn in der Hitze Chlor auf ein Gemenge von chroms. Kali und Kohle einwirkt, so sublimirt wasserfreies Chromchlorür, und in der Röhre bleibt rosenrothes, zerfliessliches, durch Wasser zersetzbares Kalium-Chromchlorür. (*J. de Pharm.* 1844. *Févr. p.* 105.)

Darstellung des Buttersäureäthers für Rumfabrication geschieht nach Wöhler am besten so, dass man Butter mit concentrirter Ka-

Digitized by Google

lilauge verseift, die Seife in möglichst wenig starkem Alkohol in der Wärme auflöst, die Lösung mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und dann destillirt, so lange das Destillat noch obstartig riecht. Das Destillat ist eine für den angegebenen Zweck ganz hinreichende Auflösung von Buttersäureäther in Weingeist. Durch wiederholte Rectification und Behandlung mit Alkohol kann man daraus den reinen Aether abscheiden. (*Annal. d. Pharm. XLIX. p.* 360.)

Der Geruch des Castoreums hat sehr viel ähnliches von dem der Carbolsäure (Phenylhydrat), so dass vielleicht, wie Wöhler bemerkt, das ätherische Oel des Castoreums Carbolsäure ist. Die Sache verdient nähere Untersuchung, weil dann vielleicht das kostbare Castoreum durch Carbolsäure ersetzt werden könnte. (*Ann. der Ph. XLIX. p.* 360.)

Explosionen bei Kaliumdarstellung. Wöhler ist es begegnet, dass die das Kalium begleitende schwarze Masse, die sich in einem langen Glasrohre abgesetzt hatte, noch nachdem sie 10 Tage in dem luftdicht verschlossenen Rohre gelegen hatte, beim Ausschütten in eine trockne Porcellanschale sich purpurroth färbte und bald darauf äusserst heftig explodirte. (*Ann. d. Pharm. XLIX. p.* 361.)

Vorkommen von *rad. Helleb. albi* unter *rad. Imperatoriae* ist in neuerer Zeit von Klönne wiederholt beobachtet worden. Auch in *rad. Gentianae* kommt zuweilen *rad. Helleb. albi* war. (*Arch. d. Pharm. XXXVIII. p.* 71.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

Einem hochgeehrten pharmaceutischen Publicum erlaube ich mir die ergebene Anzeige zu machen, dass ich hier in **Breslau** unter der Firma: **J. H. Büchler et Comp.** eine **Hauptniederlage sämmtlicher Geräthe, Apparate und Instrumente für Pharmacie, Chemie, Physik und Botanik, verbunden mit einer pharmaceutischen Versorgungsanstalt zu Vermittlung von Apothekenkäufen und Verkäufen, so wie zur Unterbringung von Gehülfen und Lehrlingen** errichtet habe. Ich habe mein Etablissement auf die solidesten Principien gestellt, und bitte ergebenst, mich mit hierher gehörigen Aufträgen zu beehren, die ich stets bemüht sein werde auf das prompteste und gewissenhafteste auszuführen.

Breslau, im Mai 1844. ***J. H. Büchler***, *Apotheker.*

Anzeige.

Mehrere sehr annehmbare Stellen für Pharmaceuten sind in den interessantesten Gegenden Schlesiens zu Termino Johannis durch die pharmaceutische Versorgungsanstalt in Breslau, Reusche Strasse No. 11., zu besetzen.

Für Besorgung der Stelle wird ein ganz unbedeutendes Honorar verlangt.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

(*Hierzu eine Steindrucktafel № I.*)

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

22. Juni 1844. № 27.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Analysen alter und fossiler Knochen, von GIRARDIN u. PREISSER. — Ueber die Kampherschwefelsäure, von PH. WALTER. — Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Essigäther und Chloressigäther, von LEBLANC. — Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Oele u. Fette, von P. F. G. BOULLAY. **KL. MITTH.** *Cerat opiacé* und *Cerat laudanisé.* — *Taffetas vesicans* von FUMOUZE-ALBESPYRE. — Untersuchung des Meconiums von JOHN DAVY. — Untersuchung der *Vernix caseosa* von JOHN DAVY. — Verwechslung von *Melissa officinalis* mit *Nepeta citriodora.* — *Vinum chalybeatum.* — Dunkelvioletter Urin. — Kohlensäuregehalt der Luft. — Darstellung des Uranoxydulhydrats. — Coumarin in der *Asperula odorata.* — Ipecacuanhasalbe. — Aechte Formel des *Aqua Carmelitana.* — Röhren für Thermalwasser. — *Lotio antipruriginosa.* — Salbe gegen das Aufspringen der Brustwarzen, von BERTET.

Analysen alter und fossiler Knochen, von GIRARDIN und PREISSER.

1) Analyse der untern Maxille vom Menschen, aus einem celtischen Grabhügel bei Fontenay und aus einem römischen Grabmale bei Blainville, beide gelblichbraun, sammt den Zähnen gut erhalten:

	Fontenay.	Blainville.
Organische beim Knochen Leim gebende Substanz	9,95	9,12
Basisch phosphors. Kalk	80,59	80,01
Phosphors. Magnesia	1,22	1,91
Kohlensaurer Kalk	8,24	8,96
	100,00	100,00

2) Menschliche Tibia aus dem Grabe von Blainville, mit kleinen, aus der Knochensubstanz entwickelten glänzenden Kryställchen von phosphors. Kalk bedeckt, sonst dunkelbraun, porös u. leicht:

Organische Substanz	4,91
Basisch phosphors. Kalk	84,41
Phosphors. Magnesia	0,81
Kohlens. Kalk	9,87
	100,00

Digitized by Google

3) Knochen von einem celtischen Skelette von Rochemenier, deutlich aus einer sehr harten und brüchigen, gelblichen u. einer kalkigen, weisslichen und zerbrechlichen, in die Markhöhle infiltrirten Substanz bestehend:

	Knochensubstanz.		Infiltrirte Substanz.
Organ. Substanz	3,8	Kohlens. Kalk	83,57
Bas. phosphors. Kalk	80,2	Quarzsand	14,74
Kohlens. Kalk	13,2	Phosphors. Kalk, Phosphors. Magnesia	1,51
Phosphors. Magnesia	1,3		
Phosphors. Eisen	1,5		
	100,0		100,00

4) Knochen aus einem römischen Grabe von Lillebonne, porös, aber noch ziemlich hart:

Organische Subsanz	0,81
Phosphorsaurer Kalk	76,38
Kohlensaurer Kalk	10,13
Phosphors. Magnesia	8,20
Phosphors. Eisen	2,58
Kieselerde	1,90
	100,00

5) Wirbel eines Kindes, aus einem römischen Grabe bei Rouen; chromgrün gefärbt, äusserlich glatt, innen porös, sehr hart, aber leicht:

Organische Substanz	0,00
Phosphorsaurer Kalk	78,29
Kohlensaurer Kalk	10,49
Phosphors. Magnesia	7,91
Kohlens. Kupferoxyd	3,31
	100,00

6) Knochen aus der Knochenhöhle von Mialet:

	Menschlicher Cubitus.	Metacarpus eines Bären.
Organ. Substanz	10,25	7,17
Phosphorsaurer Kalk	78,12	75,45
Kohlensaurer Kalk	8,82	12,18
Phosphors. Magnesia	2,81	2,81
Wasser	—	1,30
Fluorcalcium	—	1,09
	100,00	100,00

7) Fossiler Elephantenzahn aus dem Alluvium von Saint-Pierre-sur-Dives, glänzend weiss, harter Kreide ähnlich, spec. Gew. 1,0806:

Digitized by Google

Organische Substanz	Spuren
Phosphorsaurer Kalk	75,91
Kohlensaurer Kalk	18,40
Phosphors. Magnesia	3,05
Fluorcalcium	2,64
	100,00

8) Wirbel eines *Plesiosaurus dolichodeirus* aus dem Oxfordthone des Jura, sehr schwer, schwarzbraun, mit kleinen Flechten bedeckt, sehr hart; spec. Gewicht 2,635.

9) Schwammige und 10) dichte Substanz eines Knochen von *Poekilopleuron Bucklandi*, aus den Steinbrüchens von Maladreria bei Caen.

11) Rippe eines *Ichthyosaurus* aus dem Thone von Dives; 12) Rippenstück eines *Ichthyosaurus* aus der chloridischen Kreide, und 13) Fragment eines *Ichthyosaurus*-Schädels aus dem Jurakalke:

	8.	9.	10.	11.	12.	13.
Hygroskopisches Wasser	2,20	—	—	—	—	0,60
Organische Substanz	4,80	1,25	1,30	1,34	8,19	7,07
Phosphors. Kalk	54,20	74,80	71,12	46,00	76,00	70,11
Phosphors. Magnesia	4,61	—	—	1,00	1,08	1,45
Kohlens. Kalk	10,17	20,43	25,31	31,09	10,00	17,12
Phosphors. Eisen u. Mangan	6,40	1,21	0,12	16,11	0,70	—
Fluorcalcium	2,11	1,50	0,86	1,02	0,02	1,65
Kieselerde	9,21	0,81	1,29	3,21	3,01	2,00
Thonerde	6,30	—	—		—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

14) *Manatus*-Knochen (*Os de Lamantin*) aus den Tertiärschichten von Valognes, sehr dicht und fest.

15) Fragment eines sehr harten fossilen Knochens von der Magellansstrasse.

16) Fossile Schuppen eines *Teleosaurus*, aus dem Jurakalk.

17) Nicht fossile Schuppe des Senegalcrocodils.

	14.	15.	16.	17.
Organische Substanz	—	1,17	1,50	1,15
Phosphors. Kalk	76,40	61,19	72,36	70,92
Phosphors. Magnesia	—	0,95	1,46	1,20
Kohlens. Kalk	0,97	14,48	11,27	10,27
Phosphors. Eisen u. Mangan	5,71	—	—	—
Fluorcalcium	9,12	22,21	—	—
Kieselerde	7,80		10,50	13,21
Phosphors. Natron	—	—	2,91	3,25
	100,00	100,00	100,00	100,00

18) Ein Ichthyosaurus-Koprolith von Lyme Regis bestand der Hauptsache nach aus phosporsaurem Kalk, dann aus kohlensaurem Kalk, harns. Ammoniak, harns. Kalk, Kieselerde, etwas oxals. Kalk, und Spuren eines schwefels. Alkalis. Man sieht hieraus, dass die Koprolithen in der That Excremente von Reptilien sind.

Die mitgetheilten Knochenanalysen bestätigen im Allgemeinen die bekannten Thatsachen; die Thierknochen enthalten alle mehr kohlensauren Kalk, als die Menschenknochen. Auffallend ist das gänzliche Verschwinden des Fluorcalciums aus den Menschenknochen, während es sich in den fossilen Thierknochen stets noch vorfindet. Die Färbung fossiler Knochen rührt theils von phosphors. Eisen und Mangan, theils von organischer veränderter Substanz her, nur ausnahmsweise von Kupfer. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. IX.* 1843. *Nov. p.* 370—382.)

Ueber die Kampherschwefelsäure, von Ph. Walter *.

Darstellung. Die Kampherschwefelsäure bildet sich stets bei Einwirkung von Schwefelsäure — sei diess nun englische, nordhäuser oder wasserfreie — auf wasserfreie Kamphersäure. Sie ist ziemlich schwierig rein darzustellen, und man wählt daher zu ihrer Bildung am besten englische Schwefelsäure, da die beiden andern wegen ihrer starken Wirkung noch mehr Nebenproducte bilden.

Bringt man in der Kälte kleine Mengen von Kamphersäure in Schwefelsäure, so löst sich erstere ruhig auf. Durch Verdünnung mit Wasser wird aus der klaren Lösung die wasserfreie Kamphersäure unverändert wieder niedergeschlagen. Erhitzt man aber die Lösung auf 45—50° C, so bedeckt sich die Oberfläche mit Blasen, und bei 65° tritt eine ziemlich stürmische Entwicklung eines farblosen und mit blauer Flamme brennbaren Gases ein, welches von Aetzkali durchaus nicht absorbirt wird, also keine Kohlensäure oder schweflige Säure enthält und der Hauptsache nach Kohlenoxyd sein muss. Hat man etwa 1 Stunde unter stetem Rühren erhitzt, so hört die Gasentwicklung auf und die Flüssigkeit erscheint jetzt braun. Man verdünnt sie mit vielem Wasser, wobei sie meist grün wird, und lässt sie zu völliger Abscheidung der unzersetzt gebliebenen Kamphersäure und des die Färbung bedingenden grünen Zersetzungsproducts stehen, filtrirt darauf und verdampft im Vacuo neben öfters erneuerter Schwefelsäure. Es bilden sich zuerst in der Regel grün gefärbte Krystalle. Nach beendigter Krystallisation lässt man die Krystalle auf einem mit Amianth oder Glasfragmenten gefüllten Trichter ablaufen, trocknet sie mittels öfters erneuten Fliesspapiers, zerreibt sie, löst sie in sehr concentrirtem Alkohol und lässt durch freiwillige Verdunstung krystalli-

* Diese Abhandlung ergänzt und berichtigt die früher vom Verf. mitgetheilten Resultate in manchen Stücken.

Digitized by Google

siren. Die Behandlung mit Fliesspapier und das Umkrystallisiren aus Alkohol wird so oft wiederholt, bis die Krystalle farblos sind. Zuletzt krystallisirt man noch einmal aus Wasser um und trocknet die Krystalle auf Fliesspapier an der Luft. Sie bestehen jetzt aus:

C	37,80	37,86	37,93	37,8	9	= 675	37,47
H	7,06	7,04	7,17	6,91	10	= 125	6,94
S	11,22	11,21			1	= 201	11,16
O					8	= 800	44,43
						1801	100,00

Die wasserfreie Kamphersäure ist (wie sich auch der Verf. durch nochmalige Analyse, welche 65,5 C und 7,9 H gab, überzeugte) = $C_{10} H_7 O_3$; nehmen wir in der lufttrocknen Kampherschwefelsäure 3 Aeq. Wasser an, so bleibt $C_9 H_7 O_3 + SO_2$, d. h. die Schwefelsäure giebt bei ihrer Einwirkung auf Kamphersäure 1 Aeq. O ab, welches mit 1 Aeq. C der Kamphersäure als Kohlenoxyd fortgeht. Die Kampherschwefelsäure hat also das Eigenthümliche, dass man sich in ihr den Schwefel als schweflige Säure und nicht als Unterschwefelsäure vorhanden denken kann. Sie ist eine einbasische Säure wie die Kamphersäure, von letzterer durch ihre Löslichkeit in Wasser, ihre leichtlöslichen Salze und ihre Unfähigkeit, wasserfrei zu bestehen, verschieden. Man kann die wässrige Lösung der Kamphersäure im Wasserbade ohne alle Gefahr zur Trockne abrauchen; man erhält dann die Säure mit 1 Aeq. Wasser; auch die krystallisirte Säure verwittert allmälig im Vacuo, verliert dabei 12,5 p. c. oder 2 Aeq. Wasser. Sie besteht dann aus:

C	43,01	9	=	675	42,82
H	6,42	8	=	100	6,34
S	12,78	1	=	201	12,75
O		6	=	600	38,09
				1576	100,00

Dieses letzte Wasseratom lässt sich ohne Zersetzung der Säure nicht austreiben.

Die krystallisirte Kampherschwefelsäure bildet 6seitige, farblose, sehr saure und die Zähne stumpf machende, in Wasser äusserst lösliche Prismen; sie ist in Alkohol und Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff und kaltem Terpenthinöl löslich. Erhitzt verliert sie erst ihr Krystallwasser, schmilzt, färbt sich roth, weiterhin schwarz und zersetzt sich ohne Rückstand. Der Schmelzpunkt liegt bei 160—165° C. — Salpetersäure wirkt in der Kälte langsam, in der Hitze schneller auflösend, ohne Zeichen von Zersetzung; weniger gut wird die Säure von Salzsäure gelöst, auch Schwefelsäure wirkt nur in der Wärme beträchtlich lösend. Letztere Lösung wird bei fortgesetzter Erhitzung roth und endlich schwarz. Wasserfreie Schwefelsäure giebt sogleich eine blutrothe Lösung. — Leitet man Chlorgas durch eine wässrige Lösung der Kampherschwefelsäure, so scheidet sich ein zäher, öliger, schwerer, in Wasser unlöslicher, mit grüner Flamme brennbarer Körper

Digitized by Google

ab. Jod wirkt nicht ein, Brom aber giebt unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure ein bromhaltiges, in Wasser untersinkendes Product.

Kampherschwefels. Kali. Sättigt man Kampherschwefelsäure mit Aetzkali und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt oben ein saures Salz in blumenkohlartigen Massen, am Boden ein basisches Salz in Nadeln. Um ein völlig neutrales Salz zu erhalten, muss man die Kampherschwefelsäure in absolutem Alkohol lösen und durch eine gleichfalls alkoholische Kalilösung sättigen; das Salz schlägt sich in feinen Nädelchen nieder; man filtrirt es ab, wäscht es mit wenig Alkohol und trocknet es auf Fliesspapier (zuletzt im Vacuo). Die Elementaranalyse dieses Salzes ist nur mit chroms. Blei gut ausführbar. Sie gab folgende Resultate:

C	32,65		9	=	675	32,90
H	4,44	4,26	7	=	87,5	4,26
S	9,87		1	=	201	9,80
O			5	=	500	24,39
KaO	28,64	28,66	1	=	588	28,65
					2051,5	100,00

Das Salz ist also wasserfrei. Es ist farblos, von stechendem u. kühlendem Geschmack, neutral, in Wasser sehr leicht, wenig in Alkohol, sehr wenig in Aether löslich.

Kampherschwefels. Ammoniak kann direct durch Uebersättigung von Kampherschwefelsäure mit Ammoniak und freiwillige Verdunstung erhalten werden; giebt aber sehr leicht Ammoniak ab. Es bildet sternförmig gruppirte Krystalle, von stechendem Geschmack und saurer Reaction, welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen. Es enthält 2 Aeq. Wasser:

C	35,45	35,66	9	=	675	35,4
H	7,80	7,53	12	=	150	7,8
S	10,58		1	=	201	10,5
N	9,47		1	=	177	9,3
O			7	=	700	37,0
					1903	100,0

Kampherschwefels. Baryt. Das vom Verf. früher dargestellte Salz war nicht rein. Um es rein zu erhalten, muss man eine wässrige Lösung reiner Kampherschwefelsäure mit Hülfe der Wärme durch kohlensauren Baryt sättigen und dann verdampfen, die erhaltne farblose, gummiartige Masse aber pulverisiren und im Vacuo oder bei 120—130° in einem trocknen Luftstrome trocknen. Die Elementaranalyse dieses Salzes muss allemal mit chroms. Blei geschehen. — Bei der Schwefelbestimmung fand der Verf. immer vielfache Schwierigkeit, da durch Oxydation der Verbindungen durch Salpeter u. kohlensaures Natron stets ein Ueberschuss von schwefels. Baryt gefällt wird. Nun wissen wir zwar jetzt, dass der schwefels. Baryt salpetersaures Natron in grosser Menge mit sich reisst, den man durch

Waschen nicht entfernen kann: aber auch bei Anwendung von kohlens. Kali statt des kohlens. Natron verschwand der Ueberschuss nicht ganz, und der Niederschlag reagirte nach dem Glühen alkalisch. Man konnte ihn nur durch Behandlung mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser vollständig von Alkali befreien. — Hat man kampherschwefels. Baryt mit Salpeter und kohlensaurem Kali geschmolzen, die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser ausgelaugt und den schwefelsauren Baryt abfiltrirt, so giebt das Filtrat, wenn das Salz rein war, keinen Niederschlag mit Chlorbaryum mehr.

Der kampherschwefelsaure Baryt ist unkrystallisirbar, farblos, von salzigsüsslichem, unangenehmem Geschmack, schwachsaurer Reaction, leichtlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; beim Verbrennen auf dem Platinblech hinterlässt er ein Gemenge von schwefels. Baryt und Schwefelbaryum. Die Analyse gab:

C	28,33	28,47	9	=	675	27,88
H	3,66	3,61	7	=	87,5	3,61
S	8,27	8,31	1	=	201	8,30
O			5	=	500	20,68
BaO	39,83	39,81	1	=	956,8	39,53
					2420,3	100,00

Kampherschwefels. Bleioxyd wird wie das Barytsalz dargestellt, es krystallisirt ebenfalls nicht, ist farblos, von süsslichem Geschmack, in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich, von saurer Reaction. Beim Verbrennen hinterlässt es Bleioxyd. Das Salz wurde durch chromsaures Blei verbrannt. Der Schwefel wurde bestimmt, indem man das Salz mit Salpeter und kohlens. Kali im Rothglühen verpuffte, die Masse mit kochendem Wasser auszog und das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch salpeters. Baryt fällte. Das Blei wurde als schwefels. Salz bestimmt. Man erhielt:

C	23,63	9	=	675	23,61
H	3,08	7	=	87,5	3,06
S	7,08	1	=	201	7,03
O		5	=	500	17,51
PbO	48,84	1	=	1394,5	48,79
				2858,0	100,00

Kampherschwefels. Silberoxyd wird erhalten durch Sättigung der Säure mit Silberoxyd und Abdampfen im Wasserbade. Es ist krystallinisch und farblos, wird aber leicht gelb, löst sich ziemlich gut in Wasser, wenig in Alkohol, schmeckt unangenehm metallisch, röthet Lakmus; besteht aus:

C	23,02	9	=	675	23,15
H	2,99	7	=	87,5	3,00
S	6,89	1	=	201	6,89
O		6	=	600	20,60
Ag	46,52	1	=	1351,6	46,36
				2915,2	100,00

Digitized by Google

Kampherschwefels. Kupferoxyd. Kohlensaures Kupferoxyd löst sich in Kampherschwefelsäure mit grüner Farbe auf, und die Lösung giebt bei freiwilliger Verdunstung warzige Krystalle, welche $= C_9 H_7 S O_3, CuO, 2\,aq$ zu sein scheinen, aber schwer von saurem Salze frei erhalten werden können. — Versucht man das Kupfersalz dadurch darzustellen, dass man in eine Lösung von kampherschwefels. Baryt eine Lösung von Kupfervitriol giesst, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, und dampft die grüne Lösung im Wasserbade ab, so setzt sich erst noch blättriger schwefels. Baryt ab, und dann erst krystallisirt ein barytfreies Kupfersalz. Jener schwefels. Baryt ist offenbar durch Zersetzung eines anfänglich in der Lösung vorhandenen Doppelsalzes entstanden, und da die Schwefelsäure nicht ohne Zersetzung der Kampherschwefelsäure entstehen kann, so ist höchst wahrscheinlich in dem auf diese Art erhaltnen Kupfersalze eine veränderte Kampherschwefelsäure vorhanden. Im Vacuo kann die Lösung von kampherschwefels. Kupferoxyd-Baryt unzersetzt abgedampft werden. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. IX.* 1843. *Oct. p.* 177—200.)

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Essigäther und Chloressigäther, von Leblanc.

Bekanntlich hat Malaguti durch Einwirkung des Chlors auf Essigäther die Verbindung $C_8 H_6 Cl_2 O_4$ erhalten. Dem Verf. ist es gelungen, in dieser Verbindung den Wasserstoff stufenweise durch Chlor zu verdrängen und durch immer dichter werdende Producte bis zu einem wasserstofffreien Körper $C_8 Cl_8 O_4$ zu kommen, welcher durch noch weitere Einwirkung des Chlors endlich in den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_6$ übergeht, durch die Einwirkung des Wassers und der Alkalien in Salzsäure und Chloressigsäure zerfällt. Einige der Zwischenverbindungen können auch durch Behandlung des Chloressigäthers mit Chlor erhalten werden. Wir können die Betrachtungsweise dieser Verbindungen nach der Substitutionstheorie sowohl, als nach andern Ansichten als bekannt voraussetzen und begnügen uns daher mit kurzer Mittheilung der Versuche selbst.

Der Verf. wendete einen nach Liebig dargestellten, bei 74° C. kochenden Essigäther von 0,868 spec. Gew. bei + 24° C an. Bringt man denselben mit seinem 8fachen Volumen Chlorgas ins directe Sonnenlicht, so explodirt er leicht und hinterlässt einen Kohlerückstand. Wendet man noch mehr Kohle an und beginnt die Operation im Dunkeln, so bewirkt später das Sonnenlicht keine Explosion mehr, aber die Endpunkte sind ziemlich complicirt; sie bestehen aus chlorhaltigen, schweren, in Wasser unlöslichen Oelen, Chlorkohlenstoff und Chloressigsäure, welche letztere zum Theil unmittelbar, zum Theil secundär durch Zersetzung der andern Producte durch vorhandene Feuchtigkeit

Digitized by Google

entstanden sein mag, und deren an den Wänden abgesetzte Krystalle leicht zu erkennen sind. Da auf diese Art also zu keinem scharfen Resultate zu kommen war, so wählte der Verf. den von MALAGUTI dargestellten gechlorten Essigäther $C_8 H_6 Cl_2 O_4$ als Ausgangspunkt.

Unterwirft man diese Verbindung der Einwirkung eines Stromes von Chlorgas, indem man das directe Sonnenlicht nur auf einen Theil der flüssigen Masse scheinen lässt, die darüber befindliche Atmosphäre aber durch ein schwarzes Papier schützt, so erhält man eine Flüssigkeit von ähnlichem Geruch und Geschmack, wie die Verbindung von MALAGUTI, welche, wie die letztere gereinigt (nicht durch Destillation, da sie sich dabei zersetzt), folgende Zusammensetzung zeigt:

C	25,5	8	25,4
H	2,7	5	2,6
Cl	56,4	3	55,2
O		4	16,8
			100,0

Diese Verbindung ist der Chloressigsäure isomer, sie giebt aber mit Alkalien nicht Chloressigsäure und Alkohol, sondern Chlorkalium und ein zerfliessliches Kalisalz mit chlorhaltiger Säure, zugleich ein in Kali unlösliches, süss schmeckendes, chlorhaltiges Oel.

Durch Einwirkung des Chlors unter Einfluss der Herbstsonne erhielt man ein Oel von 1,485 spec. Gew., welches mit Kali Chlorkalium, Kalisalze mit chlorhaltigen Säuren (auch Chloressigsäure) und ein anderes chlorhaltiges Oel gab. Es bestand aus:

C	21,60	8	21,6
H	2,02	4	1,8
Cl	63,09	4	62,5
O		4	14,1
			100,0

Durch Behandlung der vorigen Verbindung im Sonnenlichte und unter künstlicher Erwärmung mit Chlorgas, wobei jedoch die Atmosphäre vor dem Lichte geschützt wurde, erhielt man eine ölige Verbindung, die mit Aetzkali ziemlich viel chloressigsaures Kali gab, und bestand aus:

C	18,80	8	18,76
H	1,35	3	1,14
Cl	67,40	5	67,84
O		4	12,26
			100,00

Die vorige Verbindung, in mit Chlor gefüllten Flaschen einige Tage ins directe Sonnenlicht gestellt, gab eine Flüssigkeit von 1,698 spec. Gew. und folgender Zusammensetzung:

Digitized by Google

C	16,1	8	16,6
H	1,0	2	0,7
Cl	73,0	6	72,0
O		4	10,7
			100,0

Durch längere Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlichte auf die Verbindung von Malaguti (im Winter nach einigen Monaten erst) erhielt man ein Gemenge einer festen und öligen Substanz; man wusch dieselbe mit Wasser und behandelte sie dann mit Aether. Man erhielt so eine concentrirte Aetherlösung der krystallinischen Substanz, auf welcher ein Oel schwamm. Man trennte beide durch die Pipette, verdunstete die ätherische Lösung, behandelte die Krystalle mit Fliesspapier und trocknete sie im Vacuo. Sie waren weich, in Wasser gar nicht, in kaltem Alkohol wenig, in Aether gut löslich, über 100° schmelzbar, nicht ohne Zersetzung destillirbar und bestanden aus:

C	14,70		8	14,80
H	0,49		1	0,33
Cl	74,70	74,1	7	75,00
O			4	9,87
				100,00

Es gelang dem Verfasser nicht wieder, diese Verbindung darzustellen, er erhielt immer Gemenge, in denen der Chlorkohlenstoff vorwaltete.

Durch sehr lange Behandlung mit Chlor im directen Lichte der Sommersonne gelingt es endlich, allen Wasserstoff aus der Verbindung von Malaguti zu verdrängen. Noch lange, ehe man diesen Punkt erreicht hat, setzen sich schon Krystalle von Chlorkohlenstoff ab. Man verdrängt zuletzt Chlor und Salzsäure durch einen Strom von Kohlensäure, fällt die Substanz durch Wasser, wäscht schnell aus, um die vorhandne Chloressigsäure zu entfernen, trennt das Oel mit der Pipette vom Wasser, erwärmt es kurze Zeit auf 100°, wobei es klar wird, sondert es wieder mit der Pipette ab, und trocknet es im Vacuo. Es enthält nun noch Chlorkohlenstoff, welchen man dadurch entfernt, dass man in einem Destillationsapparate erhitzt, bis die Temperatur 200° erreicht hat; dabei geht aller Chlorkohlenstoff fort. Der Rückstand wird nun noch einmal mit Wasser gewaschen und im Vacuo getrocknet.

Man hat nun ein farbloses Oel von 1,79 spec. Gew., welches unter 0° nicht fest wird, durchdringend, dem Chloral ähnlich, riecht, brennend schmeckt; ganz frisch bereitet nicht sauer reagirt und Silbersalze nicht fällt, aber bei kurzem Verweilen an der Luft bald diese Eigenschaften erlangt. Bei 245° kocht es und kann bei gehöriger Vorsicht unverändert destillirt werden. Die Analysen gaben:

Digitized by Google

C	13,20	13,3	13,48	8	=	612	13,4
H	0,16	0,2	0,03				
Cl		77,1	77,57	8	=	3541	77,7
O				4	=	400	8,9
						4533	100,0

Ein Versuch zu Bestimmung des spec. Gewichts des Dampfes, welcher 9,9 gab, während aus der Rechnung 12,5 folgt, ist als misslungen zu betrachten. Wahrscheinlich verändert sich die Verbindung doch bei höherer Temperatur.

Durch concentrirte Kalilauge wird diese Verbindung augenblicklich zersetzt und man erhält nichts als Chlorkalium und chloressigs. Kali, letzteres leicht an seiner Krystallisation erkennbar. — Lässt man die Verbindung in feuchter Luft stehen, so entwickeln sich allmälig in ihr rhomboëdrische Krystalle, welche, zwischen Fliesspapier gepresst und im Vacuo getrocknet, 14,74 C, 0,80 H, 66,0 Cl enthalten, also Chloressigsäure sind.

Erwärmt man die Verbindung auf 120° und lässt im directen Sonnenlichte trocknes Chlorgas hindurch strömen, so sublimiren sich weisse Krystalle, welche, durch Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt, bestehen aus:

C	10,03	4	=	305,7	10,3
H	0,10				
Cl	89,01	6	=	2656,0	89,6
	99,14			2961,7	99,9

Einwirkung des Chlors auf Chloressigäther. Die Chloressigsäure lässt sich leicht ätherificiren, wenn man sie in Alkohol löst und unter Zusatz von etwas Schwefelsäure destillirt, das Destillat durch Wasser fällt und den abgeschiednen Aether über Chlorcalcium trocknet. Der Chloressigäther hat ein spec. Gewicht = 1,367 und kocht bei 164°; durch Kali zerfällt er in Alkohol u. chloressigsaures Kali. Eine Analyse gab 54,7 Chlor (Rechnung 55,2). Das specifische Gewicht des Dampfes wurde = 6,64 gefunden, die Rechnung giebt $\frac{26,519}{4}$ = 6,63. Durch Chlorgas wird es schon im Dunkeln lebhaft angegriffen. Erschöpft man die Wirkung im zerstreuten Lichte unter Erwärmung bis 100°, so erhält man ein Oel von 1,692 sp. Gew., welches 14,7 C, 0,4 H, 74,5 Cl enthält, also mit der oben beschriebenen Verbindung C_8 H Cl_{14} O_4 übereinkommt. Wird dieses Product bei 110° im directen Sonnenlichte weiter mit Chlor behandelt, so erhält man ebenfalls Chlorkohlenstoff und eine Verbindung, welche wie oben gereinigt 1,78 spec. Gew. hat, u. 13,5 C, 0,15 H, 77,2 Cl enthält, also mit dem letzten Producte C_8 Cl_8 O_4 übereinkommt, das auf diese Art noch leichter erhalten wird, als aus dem Essigäther.

Behandlung von Essigsäure mit Chlor. Der Verf. behandelte Essigsäurehydrat mit 1 Aeq. Wasser im Schatten mit sorg-

fältig getrocknetem Chlorgase. Die Einwirkung ist selbst bei 100° sehr langsam. Als sie beendigt war, behandelte man die heisse Flüssigkeit mit Kohlensäuregas, und erhielt so eine weisse, sehr saure, nach Essigsäure riechende, Silbersalze nicht fällende, kohlensaure Salze zersetzende Flüssigkeit, welche mit Kali ein zerfliessliches Salz giebt; sättigt man sie mit Silberoxyd, filtrirt die Lösung, verdampft im Vacuo, wobei man die zuerst erscheinenden Krystalle von essigs. Silberoxyd beseitigt, so erhält man kleine, glänzend weisse, in Wasser leicht lösliche, am Lichte sich schnell verändernde, unter Zurücklassung von Chlorsilber verbrennende Schüppchen von folgender Zusammensetzung:

C	11,54	4	12,11
H	1,02	2	0,98
Cl		1	33,36
O		4	
Ag	52,70	1	53,50
			100,00

Also das Silbersalz einer Essigsäure, in welcher nur ein Aequiv. Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. X. p.* 197—221.)

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Oele und Fette, von P. F. G. Boullay.

Schon 1829 hatte der Verf. Olivenöl in einem mit Ammoniak gesättigten Alkohol (Alkohol von 38° absorbirt etwa $^1/_3$ seines Gewichts), den er sich behufs der Darstellung eines klar bleibenden Eau de Luce bereitet hatte, aufgelöst und die gelbliche klare Lösung hingestellt. In derselben Zeit bereitete er sich ein Gemenge von gleichen Theilen Aetzammoniak und Olivenöl, so wie er auch Ammoniakgas durch Olivenöl leitete, bis er eine mattweisse Verbinduug erhalten hatte. Alle diese Mischungen blieben in Gläsern mit Glasstöpseln stehen. Dasselbe geschah mit einer Masse, die er durch Behandlung von geschmolzenem Schweinefett mit Ammoniakgas erhielt. Als der Verf. im vorigen Jahre, also nach 14 Jahren, diese Producte wieder vornahm, fand er folgendes.

Die ammoniakalischen Olivenölverbindungen waren sämmtlich rein weiss, von alkalischer Reaction; erwärmte man sie auf 30°, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden war, so reagirten sie sauer. In Wasser lösten sie sich nicht, wohl aber leicht in kochendem Alkohol, welcher beim Erkalten eine krystallinische, weisse, seidenartig, fettig anzufühlende, nach gehörigem Auswasschen völlig neutrale Substanz absetzte. Die gelb und sauer reagirende Mutterlauge enthielt weitere Mengen dieses Körpers, fette Säuren, eine organische, nicht fette u. anscheinend neue Säure, Glycerin und einen gelben Farbstoff. —

Digitized by Google

Kochte man die ammoniakalische Seife mit ihrem 30—40 fachen Gewichte an Wasser, so erhielt man eine schäumende Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten eine talgartige, sauer reagirende, mit Aetzkali Ammoniak entwickelnde Substanz abschied. Behandelt man diese Substanz mit kochender Kalkmilch, so erhält man eine Kalkseife, aus welcher Alkohol wieder jene neutrale krystallisirbare Substanz sammt kleinen Mengen von margarins. und öls. Kalk auszieht. — Das wässrige Decoct enthält ein saures Ammoniaksalz der oben erwähnten neuen Säure, den Farbstoff und das Glycerin.

Die ammoniakalische Verbindung des Fetts war gelb geworden, reagirte sauer, gab aber mit Kali Ammoniak. Zersetzte man sie vorsichtig durch Oxalsäure, und behandelte die abgeschiedenen fetten Körper nach dem Erkalten mit kochendem Alkohol, so erhielt man bei dem Erkalten des letztern wieder die neutrale, oben beschriebene Substanz, verunreinigt durch Fettsäure. Durch Auskochung mit Wasser erhielt man hier ganz dieselben Resultate, wie bei der Olivenölverbindung.

Die als Hauptproduct hier gebildete neutrale Substanz, welche Lassaigne in einem alten *Linimentum volatile* gefunden hat, und die man sehr gut durch längere Einwirkung ammoniakalischen Alkohols auf Olivenöl und künstliche Erkältung erhalten kann, ist Margaramid. Sie ist nach gehöriger Reinigung weiss, in Nadeln oder warzigen Anhäufungen krystallisirbar, etwas weniger consistent als Wachs, neutral, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmelzbar bei 60°, brennbar wie Fette. Sie wird von verdünnten Alkalien nicht verändert, von concentrirten in der Hitze unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung eines margarinsauren Salzes zersetzt. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht zersetzend, bei 100° löst sie das Margaramid mit rother Farbe auf, die Lösung erstarrt beim Erkalten. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein; im Kochen entwickeln sich unter Aufblähen salpetrige Dämpfe und beim Erkalten sammelt sich der unzersetzte Theil mit erhöhter Consistenz u. Perlmutterglanz auf der Oberfläche an. Die geschmolzne und im Wasserbade getrocknete Verbindung besteht aus:

C	75,63	75,81	34	75,8
H	13,05	12,88	35	13,0
N	5,33	5,31	1	5,2
O			2	6,0
				100,0

$= C_{34} H_{33} O_2, NH_2$.

Mandelöl giebt bei Behandlung mit ammoniakalischem Alkohol noch schneller als Olivenöl Margaramid. Rüböl und Nussöl erfordern eine viel längere Einwirkung. Mohnöl löst sich leicht in ammoniakalischem Alkokol mit dunkelgelber Farbe; nach einiger Zeit scheidet sich reichlich Margaramid ab und die Flüssigkeit enthält viel Oelsäure. Aehnlich verhält sich Leinöl.

Digitized by

Lässt man eine Lösung von Ricinusöl in ammoniakalischem Alkohol einige Tage stehen, so wird sie gelb und setzt bei freiwilliger Verdunstung eine mattweisse, krystallinische Substanz ab, welche weicher, leichter schmelzbar und in Alkohol und Aether löslicher ist, als Margaramid. Die Mutterlauge enthält ohne Zweifel ricinussaures und oleidinsaures Ammoniak, Glycerin und Farbstoff.

Auch die ätherischen Oele erleiden tiefe Veränderungen durch Ammoniak. Mit Pfeffermünzöl verschwindet sowohl der Geruch des Oels, als des Ammoniaks, und endlich setzt sich eine flockige Substanz ab. Esdragonöl verliert durch Ammoniak ganz seine ölige Beschaffenheit. Terpenthinöl scheint sich auch einen Theil der Ammoniakbestandtheile zu assimiliren und eine amidartige Verbindung zu geben, ein Verhalten, welches näherer Untersuchung werth ist. (*Journ. de Pharm.* 1844. *Mai p.* 329—338.)

Kleinere Mittheilungen.

Cerat opiacé und *Cerat laudanisé.* Ueber diese in der französischen Praxis nicht selten vorkommende, aber in den *Codex* nicht aufgenommenen Mittel sind Zweifel entstanden, da man nicht weiss, ob beide Namen dasselbe oder verschiedene Mittel bezeichnen sollen. Soubeiran nennt in seinem *Traité* eine Mischung von 32 Th. *Ceratum flavum* und 4 Th. *Laudan. liq. Sydenh. Cerat opiacé*; während Guibourt in seiner *Pharmacopée* unter demselbe Namen eine Mischung von 30 Th. Cerat und 0,2 Th. Opiumextract aufführt. Nach Goblet, der dabei sehr stark gegen die Unvollständigkeit des *Codex* ausfällt, sind beide Mittel verschieden, aber von gleichem Opiumgehalte; nämlich: *Cérat laudanisé*: 30 *Cerat. Galeni*, 4 *Laud. liq. Sydenh.*, 2 *Ol. amygd. dulc.* und *Cérat opiacé*: 32 *Cerat. Galeni*, ¼ *Extr. opii aquosum.* (*Bull. de thérap. XXVI. p.* 201—203.)

Taffetas vesicans von Fumouze-Albespyre ist ein Geheimmittel; nach Houdbine lässt er sich jedoch mit vollkommenem Erfolge auf folgende Weise nachahmen: 125 Th. pulv. Canthariden werden mit 125 Aether in einer Flasche 8 Tage macerirt, dann 60 Th. *Pix burgund.*, 60 Th. *Elemi*, 125 Th. *Cera flava* und 60 Th. *Ol. cantharid.* zusammengeschmolzen, der Cantharidenäther zugesetzt (sammt dem Pulver), die Masse noch 2 Stunden unter stetem Umrühren im ruhigen Schmelzen erhalten, darauf aber 20 Th. pulv. Kampher hineingerührt. Diese Masse wird auf das nur auf einer Seite gewichste Zeug aufgetragen. (*Bull. de thérap. XXVI. p.* 203.)

Untersuchung des Meconiums, von John Davy. Bei mikroskopischer Untersuchung zeigt sich das Meconium als ein regelloses Gemenge von Schleimkügelchen, Epitheliumzellen und andern sehr dünnen und kleinen, in Wasser, Säuren und kaltem Alkohol unlöslichen, aber in heissem Alkohol löslichen Blättchen, die höchst wahrscheinlich Cholesterin sind; dazwischen befinden sich amorphe färbende und schmeckende Stoffe der Galle. Die Asche besteht namentlich aus Eisenoxyd und Magnesia mit einer Spur von phosphor-

Digitized by Google

saurem Kalk und Chlornatrium. Quantitativ enthält das Meconium ungefähr 72,7 Wasser, 23,6 Schleim und Epitheliumzellen, 7 Cholesterin und Margarin, 3 Gallenstoffe und Olein. Hiernach ist es auffallend, dass das Meconium schwerer ist als Wasser. (*Dubl. medic. Press. Vol. XI. p.* 234.)

Untersuchung des *Vernix caseosa* von John Davy. Der Käseschleim der Neugebornen besteht der Hauptsache nach aus Epitheliumzellen, vermengt mit Tröpfchen von Olein und Schüppchen von Margarin; er ist leichter als Wasser und wird in der Kälte hart. Quantitativ besteht er ungefähr aus 77,87 Wasser, 13,25 Epitheliumzellen, 3,13 Margarin, 5,75 Olein. (*Dubl. medic. Press. Vol. XI. p.* 234.)

Verwechslung von *Melissa officinalis* mit *Nepeta citriodora*. Strauss hat von einer baierschen Materialhandlung *bona fide* statt *Mel. officinalis* die *Nepeta citriodora* erhalten, welche durch die graugrünen, kleinern, unten dicht graufilzigen, mit hellgrauen filzigen Stielen versehenen Blätter leicht zu erkennen ist. Bei dem ähnlichen Geruche und der jedenfalls ähnlichen Wirkung beider Pflanzen mag diese Verwechslung wohl öfter vorkommen. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 170.)

Vinum chalybeatum. Soubeiran bemerkt mit Recht, dass bei Bereitung des Stahlweins durch Behandlung von Eisenfeile mit Wein die Quantität des aufgelösten Eisens allein von der freien Säure des angewendeten Weines abhängig und daher sehr veränderlich sei. Er empfiehlt daher eine Auflösung von 1 Th. weins. Eisenoxydul und 1 Th. Weinsäure in 1000 Th. Wein zu bereiten. Das weinsaure Eisenoxydul erhält man leicht durch doppelte Zersezzung von Eisenvitriol und neutralem weins. Kali. (*Bull. de thérap. XXVI. p.* 200.)

Dunkelvioletter Urin. Dr. v. Velsen zu Eupen hat bei einem an chronischer Blasenentzündung leidenden 84jährigen Manne während des Gebrauchs von Kalkwasser mit warmer Milch einen nashaft riechenden dunkelvioletten Urin beobachtet. Als man den Gebrauch des Kalkwassers aussetzte, verschwand auch die Färbung wieder. (Casper's *Wochenschr.* 1844. *No.* 18.)

Kohlensäuregehalt der Luft. Boussingault u. Lewy haben eine lange Reihe vergleichender und gleichzeitiger Analysen mit der atmosphärischen Luft von Paris und von Andilly bei Montmorency angestellt; woraus sich allerdings ziemlich constant ein etwas grösserer Kohlensäuregehalt der Pariser Atmosphäre in Folge des Beisammenwohnens so vieler Menschen — welches auch manche andre Kohlensäurequelle im Gefolge hat — ergab. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. X. p.* 456—474.)

Darstellung des Uranoxydhydrats. Nach Malaguti erhält man reines Uranoxydhydrat, wenn man reines salpetersaures Uranoxyd in absolutem Alkohol löst, und die Lösung vorsichtig abraucht, ohne dass sie ins Sieden kommt. Bei einem gewissen Concentrationsgrade entwickelt sich stürmisch salpetrige Säure, Salpeteräther, Aldehyd und Ameisensäure, und man erhält eine orangefarbige, schwammige Masse, aus welcher Wasser das unzersetze salpetersaure Salz auszieht und reines Uranoxydhydrat zurücklässt. Dasselbe hat ein spec. Gew. = 5,926 bei + 15°, giebt in der Hitze vollkommen neutrales Wasser und wird braun, löst sich leicht und ruhig in verdünnter Salpetersäure.

Der Verf. analysirte es, indem er es in einer Röhre stark erhitzte, trockne Luft darüber leitete und das Wasser in Chlorcalcium auffing. Drei Versuche gaben 6,36; 6,07; 6,00 p. c. Wasser; die Formel $U_2 O_2$, HO fordert 5,88. Bei 400° giebt es nur ein Dritttheil des Wassers ab, weiterhin verliert es schon Sauerstoff. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. IX.* 1843. *Dec. p.* 463—465.)

Coumarin in der *Asperula odorata.* Kormann hat gefunden, dass diese Pflanze ihren angenehmen Geruch nicht einem gewöhnlichen ätherischen Oele verdankt; denn bei Destillation mit Wasser und schwefels. Natron enthielt das Destillat keine Spur von ätherischem Oel und roch nur krautartig. Dagegen kann man durch Extraction der Pflanze mit Alkohol und Behandlung des Extracts mit Aether, Verdunstung des ätherischem Auszugs und Auskochen des Rückstandes mit Wasser, beim Erkalten dieses wässrigen Decocts eine warzige krystallinische Substanz von allen Eigenschaften des Coumarins erhalten. Der grüne Rückstand ist ebenfalls ein Gemenge von Chlorophyll und Coumarin. Man kann das letztere daraus durch Sublimation gewinnen. (*J. de Pharm.* 1844. *Mai p.* 393—396.)

Ipecacuanhasalbe. Hannay in Glasgow empfiehlt in ähnlichen Fällen, wo auch die Brechweinsteinsalbe Platz ergreift, besonders zu Bewirkung einer Ableitung bei örtlichen entzündlichen Zuständen, eine Salbe aus 15 Th. Schweinefett, 8 Theilen Olivenöl und 8 Th. feinem Ipecacuanhapulver. Man reibt 3—4 mal täglich 15—20 Minuten lang ein; nach 36 Stunden beginnt eine Pustelbildung, welche jedoch nur von Jucken, nicht von wirklichen Schmerzen begleitet ist. (*Gaz. des hopit. T. VI. No.* 53.)

Aechte Formel der *Aqua Carmelitana.* Nach Baudot ist die Formel zu Bereitung des Carmeliterwassers, welche sein Grossvater 1716 von dem Excarmeliter Peter Demian erhalten hat, folgende: 3 Händevoll frische Melissenblätter; frische Citronenschalen, Muskatnüsse, Coriander, Gewürznelken, Zimmt, von jedem 1 Unze, werden zerschnitten und zerstossen, in einem Glaskolben mit 1 Pfund weissem gutem Wein und 1 Pf. rectificirtem Weingeist übergossen, der Kolben lutirt, 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und dann im Sandbade 1 Pf. überdestillirt. (*J. de Ch. méd.* 1844. *Mai p.* 261.)

Röhren für Thermalwasser, besonders schwefelhaltige, sind nach Camus ohne Zweifel am zweckmässigsten von Glas zu verfertigen, und man wird demgemäss auch die jetzt neu anzulegenden Röhrenleitungen eines der bedeutendsten Pyrenäenbäder aus Glas construiren. (*J. de Ch. méd.* 1844. *Mai p.* 239.)

Lotio antipruriginosa. 6 Th. Jod, 20 Th. Jodkalium, 300 Th. Alkohol, 1500 Th. Wasser; in gut verschlossenen Flaschen an dunkeln und kühlen Orten aufzubewahren. Täglich 3—4 mal mit einem Schwamme auf die juckenden Theile zu bringen. (*Gaz. des hopit. T. VI. No.* 48.)

Salbe gegen das Aufspringen der Brustwarzen, von Bertet. 30 Th. Schweinefett, 2 Th. Zinkoxyd, 1 Th. *Laudan. Sydenh.* Soll ausserordentlich schnell und sicher wirken. (*Gaz. des hopit. T. VI.* 59.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

26. Juni 1844. № 28.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über das salicylsaure Methyloxyd, seine Verbindungen und Zersetzungsproducte, von CAHOURS. — Ueber kohlens. Ammoniak-Magnesia, kohlens. Ammoniak-Zinkoxyd und kohlens. Magnesia, von FAVRE. — Untersuchungen über den Mannit und die Zersetzung des milchs. Kalks in der Hitze, von FAVRE.

KL. MITTH. Englisches Heftpflaster von D'ERDÉ. — Pflasterform (*appareil moule-ecusson*) von D'ERDÉ. — Bemerkungen über Darmconcretionen. — Analysen der Quellen von Bath und Bristol, von HERAPATH. — Löslichkeit des schwefelsauren Kalks in Wasser. — Untersuchung des creolischen Zuckerrohrs auf Cuba, von CASASECA. — Untersuchung verfälschten Thees.

Untersuchungen über das salicylsaure Methyloxyd, seine Verbindungen und Zersetzungsproducte, von CAHOURS.

Unsern Lesern ist aus frühern Notizen bereits bekannt, dass der weniger flüchtige Theil des ätherischen Oels der *Gaultheria procumbens* die Zusammensetzung des salicylsauren Methyloxyds (also auch der Anissäure und der Mandelsäure = $C_{16} H_8 O_6$) habe, und durch Behandlung mit Salpetersäure in indigsaures Methyloxyd übergehe; ferner, dass jenes Oel sich zwar einerseits wie ein Aether verhalte, indem es mit Alkalien Salicylsäure und Holzgeist liefert und mit Ammoniak ein Salicylamid; dass es aber andererseits ganz das Verhalten der ebenfalls isomeren Anissäure zeigt, indem es sich direct mit Basen zu bestimmten Salzen verbindet und durch Einwirkung fixer Alkalien und des Baryts im Ueberschusse Anisol giebt. Es wird nicht überflüssig sein, jetzt die Details nachzutragen, da die ausführliche Arbeit des Verf. erschienen ist.

Das Oel der *Gaultheria* (*huile de Wintergreen*) kommt im Handel gewöhnlich etwas gefärbt vor, wird aber durch Rectification leicht farblos; es ist von starkem, angenehmem Geruch, einem spec. Gew. = 1,18 bei + 10°, kocht bei 200°, doch steigt der Siedpunkt allmälig bis auf 222°, wo er stationär bleibt. Es geht dabei zuerst ein leichteres Oel über, welches jedoch nur etwa $^1/_{10}$ des

Digitized by Google

ganzen Oeles ausmacht. Der Verfasser nennt dieses Oel Gaultherylon. Man kann es am besten rein erhalten, wenn man rohes Gaultheriaöl mit Kalilauge destillirt, das Destillat durch öfteres Waschen mit Kali und Wasser von Holzgeist und Spuren salicyls. Methyloxyds befreit und dann über Chlorcalcium trocknet. Es ist dann ein farbloses, sehr bewegliches, angenehm pfefferartig riechendes, bei 160° constant siedendes Oel, welches durch rauchende Salpetersäure, Chlor und Brom lebhaft angegriffen wird und dem Terpenthinöl isomerisch ist:

C	87,7	88,0	20	88,23
H	12,3	12,2	8	11,77
	100,0	100,2		100,00

Das spec. Gewicht des Dampfs wurde = 4,92 gefunden; die Rechnung giebt 4,77 .

Das später übergehende schwere Oel von brennendem Geschmack ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Terpenthinöl u. Citronenöl in allen Verhältnissen löslich. Die wässrige Lösung wird von Eisenoxydsalzen violett gefärbt. Dieses Oel, welches durch blosse fractionirte Destillation vollkommen rein zu erhalten ist und bei 220° siedet, ist salicylsaures Methyloxyd, wie die vergleichenden Analysen mit einem künstlich durch Destillation von 2 Th. krystallis. Salicylsäure, 2 Th. wasserfreien Holzgeist und 1 Th. Schwefelsäure von 66° dargestellten und gehörig gereinigten salicyls. Holzäther zeigen:

	Oel der Gaultheria.			Künstl. salicyls. Methyloxyd.				
C	63,17	63,08	63,13	63,07	62,98	16	= 1200	63,15
H	5,46	5,47	5,38	5,38	5,37	8	= 100	5,26
O						6	= 600	31,59
							1900	100,00

Das spec. Gewicht des Dampfes wurde = 5,42 gefunden; die Rechnung giebt $\frac{21,30}{4}$ = 5,32.

Einwirkung der wässrigen Alkalien. Bringt man das Oel in der Kälte mit concentrirter Aetzkalilösung zusammen, so entsteht sogleich eine in Wasser lösliche krystallisirte Masse; eben so erhält man mit Aetznatron und Barytwasser krystallinische Verbindungen; die Lösungen derselben geben mit Metallsalzen unlösliche Niederschläge und aus allen diesen Verbindungen lässt sich durch Säure das unveränderte Oel wieder abscheiden. Der Verf. nennt daher in dieser Beziehung das Oel Gaultheriasäure und die Verbindungen gaultheriasaure Salze (*Gaulthérates*). Er hat folgende untersucht:

Das Kalisalz scheidet sich beim Schütteln eine kohlensäurefreie verdünnte Kalilauge mit einem Ueberschusse des Oels in perlmutterglänzenden Schüppchen ab, welche man rasch mit kaltem Wasser abwäscht, zwischen Fliesspapier ausdrückt und aus absolutem Al-

Digitized by Google

kohol im Vacuo umkrystallisirt. Man erhält dann das Salz in äusserst feinen weissen Nadeln, welche in Wasser sehr löslich sind, bei Behandlung mit Säuren ein Kalisalz und das unveränderte Oel geben, dagegen beim Erhitzen im nassen Zustande in Holzgeist und salicylsaures Kali zerfallen. Man kann das Salz nicht ganz wasserfrei erhalten. Die Analyse gab 27,3—27,5 Kali (Atomgew. der Säure 1794—1795); die Elementaranalyse aber für die Säuren die Verhältnisse: C 65,53—65,35 H 5,05—5,70; d. h. zu wenig H für $C_{16} H_8 O_6$, KaO und zu viel für $C_{16} H_7 O_5$, KO. — Das Natronsalz verhielt sich eben so. — Das Strontiansalz ist in Wasser schwerlöslich. — Das Barytsalz fällt als weisses krytallisirtes Pulver nieder, wenn man das Oel tropfenweise in Barytwasser fallen lässt. Man reinigt das Salz durch Waschen mit destillirtem Wasser und Alkohol und trocknet es im Vacuo. In der Hitze zerfällt dieses Salz in Anisol und kohlensauren Baryt. Es enthält 33,9—34,4 p. c. Baryt und die organische Substanz darin 63,32—64,06 C, 5,87—5,24 H. Es is also = $C_{16} H_8 O_6$, BaO.

Erhitzt man das Gemenge von Oel und Kalilauge, so destillirt eine Flüssigkeit über, welche nach Behandlung mit Aetzkalk leicht als Holzgeist erkannt wird. Der Rückstand, mit einer Säure versetzt, scheidet eine krystallinische Säure ab, welche, mit Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, sehr schöne grosse Krystalle darstellt, die sich wie Salicylsäure verhalten. Die Analyse ergab:

C	60,76	60,78	14	60,87
H	4,47	4,45	6	4,34
O			6	34,79
				100,00

Das Silbersalz enthielt 46,8 AgO, 34,24 C, 2,11 H. Die Zersetzung des Gaultheriaöles durch Alkalien ist die reichlichste und bequemste Quelle für die Darstellung der Salicylsäure. Der Verfasser ist mit einer speciellen Untersuchung dieser Säure und ihres Verhaltens zu Chlor, Brom und Salpetersäure beschäftigt.

Einwirkung von Aetzbaryt und wasserfreien Alkalien. Lässt man das Oel der *Gaultheria* tropfenweise auf Aetzbaryt fallen, so findet eine bedeutende Erhitzung Statt, und es bildet sich zuerst gaultheriasaurer Baryt. Ist aber der Baryt in grossem Ueberschuss und man unterwirft das Gemenge der trocknen Destillation, so erhält man ein öliges Destillat, dessen grösster Theil in Kali unlöslich ist. Dieses Oel, mit alkalischem Wasser sorgfältig abgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, ist dasselbe Anisol, welches auch durch trockne Destillation von Anissäure mit Baryt entsteht. Es enthielt:

C	77,56	77,59	14	77,77
H	7,62	7,56	8	7,40
O			2	14,83
				100,00

Das Anisol erleidet von Brom eine fortschreitende Einwirkung durch Substitution. Das erste Product mit 1 Aeq. Brom konnte nicht rein genug erhalten werden. Das zweite ist aus kochendem Alkohol in glänzenden Schuppen krystallisirbar, bei 54° schmelzbar, ohne Zersetzung sublimirbar. Es besteht aus:

C	31,61	31,85	14	32,00
H	2,30	2,38	6	2,29
Br	59,93		2	59,61
O			2	6,10
				100,00

Salpetersäure greift das Anisol unter Wärmeentwicklung an; Wasser scheidet aus der Flüssigkeit ein schweres, butterartig erstarrendes Oel ab; dieses löst sich in Alkohol mit chromgrüner Farbe, krystallisirt aber beim Erkalten in farblosen Nadeln von folgender Zusammensetzung:

C	42,32	42,20	14	42,42
H	3,20	3,13	6	3,03
N	14,21		2	14,14
O			10	40,41
				100,00

Rauchende Schwefelsäure löst Anisol unter Erhitzung mit rother Farbe auf, durch Wasser entfärbt sich die Lösung unter Abscheidung feiner, seidenartiger Nadeln, welche eine dem Sulfobenzid analoge Zusammensetzung zu haben scheinen. Im Wasser bleibt dabei eine eigenthümliche Säure gelöst, deren Barytsalz $= 2SO_3, C_{14} H_8 O_2, BaO$ ist.

Ueber wasserfreier Phosphorsäure kann man Anisol destilliren, ohne dass es sich in seinem Zusammenhange verändert.

Einwirkung von Ammoniak. Das Oel der Gaultheria löst sich in Ammoniak nicht auf und giebt damit kein Salz. Lässt man es jedoch mit seinem 5—6fachen Volumen gesättigten Aetzammoniak in einer verschlossenen Flasche stehen, so verschwindet es allmälig, und die bräunlichgelbe Lösung, etwa zur Hälfte abgeraucht, lässt feine lange Nadeln anschiessen. Verdampft man bis zur Trockne, so erhält man einen bräunlichen, krystallinischen Rückstand, welcher bei trockner Destillation erst Ammoniak, dann aber ein schwefelgelbes krystallinisches Sublimat, welches man aus Aether umkrysallisirt, in glänzenden gelblichweissen Blättchen enthält, die leicht schmelzbar, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser mehr (woraus sie in Nadeln anschiessen), in Alkohol und Aether noch besser löslich sind, deutlich sauer reagiren, aromatisch und anisartig riechen, sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen, mit Chlor und Brom, so wie mit rauchender Salpetersäure neue krystallinische Zersetzungsproducte geben. Bei Behandlung mit starken Säuern oder Basen in Ueberschuss giebt diese, der Anthronilsäure isomerische, Substanz Ammoniak und Salicylsäure, ist also als Salicylamid zu betrachten. Die Analyse gab:

C	60,86	61,25	14 =	1050	61,31
H	5,28	5,30	7 =	87,5	5,11
N	9,95	10,09	1 =	177	10,22
O			4 =	400	23,36
				1714,5	100,00

Als Nebenproduct bei Einwirkung des Ammoniaks auf salicyls. Holzäther muss sich Holzgeist bilden, denn $C_{16} H_8 O_6 + NH_3 = C_{14} H_9 O_4, NH_2 + C_2 H_4 O_2$.

Einwirkung von Brom. Lässt man Brom tropfenweise auf wasserfreies salicylsaures Methyloxyd fallen, so entwickelt sich unter Erwärmung Bromwasserstoff; beim Erkalten erhält man eine krystallinische Masse, welche man erst mit kaltem schwachem Alkohol abwäscht, darauf aus heissem Alkohol von 36° umkrystallisirt; durch wiederholtes Krystallisiren gereinigt stellt sie dann farblose, glänzende Prismen dar, welche bei 145° schmelzen und sich weiterhin verflüchtigen, in Wasser gar nicht, dagegen in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme löslich sind, mit Kali und Natron krystallisirbare Verbindungen geben, aus denen sie sich durch Säuren unverändert abscheiden lassen, die sich aber in der Wärme zersetzen und gelblich werden. Durch weitere Einwirkung von Brom erleidet diese Verbindung selbst im intensivsten Sonnenlicht keine weitere Veränderung; sie besteht aus:

C	31,19	31,39	16	31,36
H	1,98	2,10	6	1,96
Br	51,44	51,43	2	50,98
O			6	15,70
				100,00

Die von den oben beschriebenen Krystallen getrennte Mutterlauge enthält noch eine andere Bromverbindung, welche man durch Abdampfen krystallisiren lassen, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren (nicht ohne Verlust) reinigen kann. Dieselbe ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; durch Wasser wird sie aus der alkoholischen Lösung langsam in seidenartigen Nadeln abgeschieden. Sie schmilzt bei 55°. Mit Kalilauge verbindet sie sich in der Kälte; in der Wärme aber zersetzt sich die Verbindung; denn Säuren scheiden sie dann aus der Lösung nicht mehr unverändert ab, sondern einen Körper, der Bromsalicylsäure zu sein scheint. In concentrirtem Ammoniak löst sich die Verbindung allmälig auf, die Lösung scheidet mit Mineralsäure in Alkohol lösliche krystallinische Nadeln ab; abgedampft giebt sie einen Rückstand, aus dem man durch trockne Destillation erst Ammoniak und dann einen schwefelgelben, stickstoffhaltigen, dem Salicylamid analogen Körper erhält. Durch weitere Behandlung mit Brom geht diese Verbindung unter Bromwasserstoffentwicklung in die oben beschriebene über; sie besteht aus:

Digitized by Google

C	41,55	41,74	41,78	16	41,91
H	3,12	3,28	3,11	7	3,05
Br	34,30			2	34,06
O				6	20,98
					100,00

Einwirkung des Chlors. Bei sorgfältiger Vermeidung eines Chlorüberschusses kann man eine der zuletzt beschriebenen Bromverbindung analoge Chlorverbindung erhalten, doch ist es schwer, dieselbe rein zu erhalten. Setzt man dagegen die Chlorbehandlung fort, bis alle Reaction aufhört, so erhält man zuletzt eine krystallinische Masse, aus welcher sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein weisse Nadeln erhalten lassen, welche durch weitere Einwirkung des Chlors selbst im Sonnenlichte sich nicht verändern. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmelzen bei 100° und sind weiterhin unverändert flüchtig; mit kalter Kalilauge verbinden sie sich unverändert, und mit Ammoniak verhalten sie sich, wie die Bromverbindung. Sie bestehen aus:

C	43,41	16	43,24
H	2,98	6	2,70
Cl	32,15	2	32,40
O		6	21,66
			100,00

Jod löst sich im Gaultheriaöle auf, ohne sich damit zu verbinden.

Cyanverbindungen erhält man, wenn man die beschriebnen Chlor- und Bromverbindungen mit Cyanquecksilber digerirt.

Einwirkung der Salpetersäure. Rauchende Salpetersäure greift das Oel der Gaultheria sehr lebhaft an; mässigt man die Einwirkung durch Kälte, so erhält man eine krystallinische Masse, welche man, nach Entfernung der Salpetersäure durch kochendes Wasser, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen kann. Sie bildet dann äusserst feine gelbliche Nadeln, welche in Wasser sehr wenig löslich sind, in kochendem Wasser zu einem schweren Oele schmelzen, in heissem Alkohol sich leicht lösen. Sie schmilzt bei 88—90° und ist bei vorsichtiger Erhitzung zum grossen Theile unverändert flüchtig. In Ammoniak löst sie sich nicht, wohl aber in Kali und Natron. Von Salpetersäure wird sie weiter zersetzt und endlich in Pikrinsalpetersäure verwandelt. Diese Substanz ist indigsaures Methyloxyd, denn sie besteht aus:

C	48,42	48,63	16	=	1200,0	48,69
H	3,51	3,60	7	=	87,5	3,54
N	7,27		1	=	177,0	7,18
O			10	=	1000,0	40,59
					2464,5	100,00

Kocht man sie in einem Destillirapparate mit einem Ueberschusse von Kali, so erhält man ein farbloses, ätherartig riechendes, brennbares

Digitized by Google

Destillat, und der Retortenrückstand scheidet auf Salzsäurezusatz eine Säure ab, die, mehrmals umkrystallisirt und bei 170° getrocknet, die Zusammensetzung der Indigsäure zeigt (45,55 C, 2,98 H, 7,55 N); sie giebt auch mit Eisenoxydsalzen die charakteristische kirschrothe Färbung.

Behandelt man dieses indigsaure Methyloxyd mit Ammoniak, wie oben das salicylsaure Methyloxyd, so erhält man endlich eine orangenrothe Lösung, welche beim Abdampfen eine in Wasser lösliche orangenrothe Substanz absetzt, auf Säurezusatz aber gelbe Flocken fallen lässt, die aus Alkohol als glänzend gelbe, zum Theil unzersetzt sublimirbare Kryställchen erhalten werden können. Sie lösen sich leicht in Ammoniak, Kali und Natron, und werden durch Säuren unverändert wieder ausgefällt; beim Kochen mit Kali entwickelt sich aber Ammoniak und man erhält indigsaures Kali. Die Krystalle lösen sich wenig in kaltem Wasser, besser in heissem Wasser, noch besser in Alkohol und Aether. Die Lösung färbt Eisenoxydsalze roth. Die Substanz ist Anilamid (das Amid der Indigsäure), denn sie besteht aus:

C	45,90	14	=	1050	46,15
H	3,44	6	=	75	3,29
N	15,31	2	=	354	15,38
O		8	=	800	35,18
				2279	100,00

Das indigsaure Methyloxyd wird durch einen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure wieder angegriffen und mit dunkelrother Farbe gelöst; dabei scheiden sich, wenn man erwärmt, endlich ölige Tropfen am Boden aus; bricht man ab, sobald sich diese nicht mehr vermehren, und lässt erkalten, so erhält man eine gelbe Masse, welche aus Alkohol in langen blassgelben Nadeln krystallisirt, bei 95° schmilzt und bei gehöriger Vorsicht ohne Zersetzung zu feinen gelblichen Nadeln sublimirbar ist. Sie löst sich spärlich in kaltem, etwas reichlicher in heissem Wasser, gut in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung weder, noch die aus derselben durch Zersetzung mittels Kali erhaltne Säure färben Eisenoxydsalze roth. Dieser merkwürdige Körper besteht aus:

C	43,22	43,57	16	43,73
H	3,24	3,12	6½	2,96
N	9,74	9,40	1½	9,56
O			12	43,75
				100,00

Dies würde eine Verbindung von Methyloxyd mit einer Salicylsäure sein, in welcher 1½ Aeq. H durch 1½ Aeq. NO_4 ersetzt ist. Kocht man auch diese Verbindung weiter mit einem Ueberschuss von Salpetersäure, bis alle Reaction aufhört, so erhält man endlich eine der Pikrinsalpetersäure ganz ähnliche und auch in der Zusammensetzung sehr nahe stehende Verbindung; sie enthielt:

Digitized by Google

C	32,47	12	31,8
H	1,73	3	1,2
N	17,96	3	18,4
O		14	48,6
			100,0

Einwirkung von Kalium. Lässt man Stückchen von Kalium in das auf 70—80° erwärmte Oel der Gaultheria fallen, so bemerkt man Erhitzung und Gasentwicklung; endlich erstarrt das Ganze zu einer Masse, und man kommt auf einen Punkt, wo trotz aller Vorsicht die Masse sich entzündet und einen kohligen Rückstand hinterlässt. Einmal erhielt der Verfasser dabei ein Product von den Eigenschaften der salicyligen Säure; es wäre dann ein Theil des Kaliums, um salicylsaures Kali zu bilden, auf Kosten eines Theiles der Salicylsäure oxydirt worden. (*Ann. de Ch. et et Phys. Trois. Sér. T. X. p.* 327—369.)

Ueber kohlens. Ammoniak-Magnesia, kohlens. Ammoniak-Zinkoxyd und kohlens. Magnesia, von Favre.

Kohlensaure Ammoniak-Magnesia erhält man durch Schütteln einer Lösung von kohlens. Ammoniak mit kohlens. Magnesia. Das Filtrat setzt kleine rectanguläre Prismen ab, welche sich leicht trocknen und in verschlossnen Flaschen unzersetzt aufbewahren lassen. Dieses Salz enthält 16,2—16,3 p. c. Magnesia; durch Behandlung mit kaltem Wasser wird es milchig und enthält dann 29,3 Magnesia u. 38,7 Wasser, wie neutrale kohlens. Magnesia. Kocht man es längere Zeit in Wasser, so verwandelt es sich in eine leichte Masse, welche 44,2—44,61 Magnesia, 21,4—21,64 Wasser enthält, also die Zusammensetzung der *Magnesia alba* hat. Ein gleiches Pulver schlägt sich nieder beim Kochen der von dem Doppelsalze getrennten Mutterlauge. Das Doppelsalz ist in reinem Wasser unlöslich, aber ein wenig löslich in kohlens. Ammoniak. Man kann es leicht krystallisirt erhalten, wenn man *Magnesia alba* längere Zeit in kohlens. Ammoniak digerirt. Dabei verwandelt sich die *Magnesia alba* allmälig vollständig in körnige Krystalle des Doppelsalzes. Am schönsten krystallisirt erhält man es aber durch Vermischung einer gesättigten Lösung von doppeltkohlens. Magnesia mit einer Lösung von kohlens. Ammoniak. Die Analyse der Krystalle gab:

MgO	15,92	15,77	15,8	1	16,28
CO_2	34,00	34,90		2	34,70
H		6,70		8	6,31
N		11,60		1	11,17
O				5	31,54
					100,00

$= CO_2, MgO + CO_2, NH_4O + 4$ aq.

Digitized by Google

Kohlensaures Zinkoxydammoniak. Wenn man frisch gefälltes kohlensaures Zinkoxyd mit einer Lösung von kohlens. Ammoniak auswäscht, so setzt das Filtrat je nach den Umständen einzelne rectanguläre Prismen oder sternförmig gruppirte Nadeln ab; zuweilen verwandelt sich der ganze Filterinhalt in solche. Die besten Krystalle erhält man, wenn man das Auswaschen fortsetzt, bis die Flüssigkeit im Glascylinder bis an den Rand steht, wo der Trichter aufliegt, dann aber in das Filter, worin sich das überschüssige kohlensaure Zinkoxyd befindet, einige feste Stücke von kohlens. Ammoniak bringt. So bleibt die Flüssigkeit während ihrer langsamen Verdunstung und Krystallisation immer concentrirt; wenn das Niveau der Flüssigkeit bis zur Spitze des Filters gesunken ist, findet man letzteres meist mit schönen Krystallen des Doppelsalzes erfüllt. Man bringt nun in das Filtrat noch einige Stückchen kohlens. Ammoniak (und zwar in einem Schiffchen, so dass sie sich der Oberfläche möglichst nahe befinden) und überlässt es der freiwilligen Verdunstung. Die erhaltnen Krystalle bestehen aus:

ZnO	57,7	56,7	57,24	2	56,9
CO_2	30,80	31,0		2	31,1
H		2,6		3	2,1
N		10,2		1	9,9
		100,5			100,0

$= CO_2, ZnO + CO_2, ZnO, NH_3$. Der Verf. betrachtet das zweite Glied als eine Verbindung von Kohlensäure mit einem Ammoniumoxyd, in welchen ein Wasserstoff-Aequivalent durch Zink vertreten ist. — Das Salz wird durch kaltes Wasser langsam matt und geht unter Beibehaltung der Krystallform in basisch kohlensaures Zinkoxyd über; dasselbe geschieht rascher durch Kochen mit Wasser, wobei das kohlensaure Zink pulvrig erhalten wird. Das so erhaltne kohlens. Zinksalz enthält 73,1—74,38 Zinkoxyd, 11,83—12,22 Wasser; die Formel $3\,ZnO, 1\frac{1}{2}\,CO_2 + ZnO, 3\,HO$ fordert 73,0 Zinkoxyd u. 12,1 Wasser. — Das Doppelsalz ist in kohlensaurem Ammoniak leicht löslich; an der Luft verändert er sich nicht, auch nicht durch Kochen mit Alkohol. Erhitzt man es vorsichtig, so kann man ein weisses Sublimat von wasserfreiem kohlensaurem Ammoniak (die Analyse gab 55,8 CO_2 und 8,0 H) erhalten.

Kohlensaure Magnesia. Wenn man schwefels. Magnesia in der Kälte durch kohlens. Natron fällt, so entwickelt sich bekanntlich keine Kohlensäure. Nimmt man möglichst wenig Wasser, so ist der erste Niederschlag (1) neutrale kohlens. Magnesia; und selbst nach dreimaligem Waschen mit kochendem Wasser ist er noch das neutrale Salz (2). Aus dem ersten Filtrate setzen sich kleine Kryställchen ab, welche wieder das neutrale Salz sind (3) und die davon getrennte Flüssigkeit setzt beim Kochen nur wenig basisches Salz (*Magnesia alba*) ab. Löst man den Niederschlag in kohlensaurem Wasser, so setzt die Lösung beim Stehen wieder Krystalle des neutralen Salzes ab (4):

	1.	2.	3.	4.		
Mg O	29,66	29,39	29,5	29,38	1	29,58
CO_2					1	31,51
H O	39,33	39,28	38,7	38,97	3	38,91

Es ist also gewiss, dass durch Fällung von schwefels. Magnesia mit kohlens. Natron ursprünglich nur neutrales Salz entsteht, von dem aber ein mehr oder minder grosser Theil durch das Wasser zersetzt werden kann, so dass sich dem Niederschlage *Magnesia alba* beimischt; die dabei entwickelte Kohlensäure bleibt in der Flüssigkeit und löst einen Theil des neutralen Salzes auf. (*Annal. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. X. p.* 474—484.)

Untersuchungen über den Mannit und die Zersetzung des milchs. Kalks in der Hitze, von Favre.

Der Verf. bedient sich eines Mannits, welcher 39,24 C u. 7,8 H enthielt, also der Formel $C_6 H_7 O_6$ entsprach. Er schmolz bei 166° und erstarrte wieder bei 162°, ohne an Gewicht zu verlieren. Silberoxyd wurde rasch durch denselben reducirt. Der Mannit löst sich in Kali, Baryt, Kalk bei gehöriger Verdünnung unverändert auf. Mit Bleioxyd scheint er sich in mehrern Verhältnissen zu verbinden.

Mannit-Bleioxyd (*Manitate de plomb*). Giesst man in eine heisse ammoniakalische Bleizuckerlösung eine concentrirte Mannitlösung, wobei man das Bleisalz im Ueberschuss lässt, so entsteht kein Niederschlag, aber beim Erkalten setzen sich kleine amianthartige Blättchen ab, die man unter Ausschluss von Kohlensäure abfiltriren, zwischen Fliesspapier auspressen und im Vacuo neben Kalk und Schwefelsäure trocknen kann; sie sind dann rein weiss; bei 130° werden sie gelblich, ohne jedoch alles Wasser zu verlieren. Sie bestehen aus:

C	12,19	12,12	6	12,16
H	1,70	1,67	5	1,69
O			4	10,81
Pb O	75,00	75,58	2	75,34
				100,00

Ganz dieselbe Verbindung erhält man, wenn eine mit Mannit versetzte ammoniakalische Bleizuckerlösung durch Alkohol gefällt wird.

Wäscht man diese Verbindung auf dem Filter mit kochendem Wassen aus, so verwandelt sie sich in ein weisses Pulver, welches, unter Ausschluss der Kohlensäure getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigt:

C	8,88	8,76	6	8,83
H	1,29	1,19	5	1,22
O			4	7,84
Pb O	81,88	82,45	3	82,11
				100,00

Digitized by Google

Das von diesem Pulver getrennte Wasser setzt beim Erkalten einen weissen körnigen Niederschlag ab, der bei 130° getrocknet 75,29 PbO, 12,25 C, 1,72 H enthält, also das oben beschriebene zweibasische Salz ist. — Nach Abscheidung dieses Salzes giebt die Lösung beim Verdunsten einen Rückstand, der nur 67,9 p. c. Bleioxyd enthält; also wohl ein Gemenge der zweibasischen Verbindung mit PbO, $C_6H_8O_4$ ist.

In jedem Falle giebt also der Mannit bei seiner Verbindung mit Bleioxyd 2 Aeq. Wasser ab.

Mannitschwefelsäure. Uebergiesst man Mannit mit concentrirter Schwefelsäure, so löst er sich ohne Färbung, aber unter Wärmeentwicklung auf. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt durch Kreide, filtrirt, zersetzt das Filtrat durch essigs. Baryt und filtrirt den schwefelsauren Baryt ab. Die erhaltne Lösung trübt sich in der Siedhitze durch Abscheidung von etwas schwefelsaurem Kalk; Alkohol fällt mannitschwefelsauren Kalk; neutrales essigs. Blei giebt einen geringen, aber basisch essigs. Blei einen reichlichen Niederschlag. Sammelt man den letzten auf einem Filter, wäscht ihn mit ausgekochtem destillirten Wasser, presst ihn zwischen Fliesspapier und trocknet ihn im Vacuo, so stellt er ein weisses, in Wasser unlösliches, in saurem Wasser ohne Aufbrausen oder Freiwerden von Essigsäure lösliches Pulver dar, welches, bei 130° getrocknet, folgende Zusammensetzung hat:

C	5,98	6,09	6	6,01
H	0,85	0,79	5	0,83
O			4	
SO_3	13,30	12,91	2	13,37
PbO	88,17	87,85	4	87,82

Die Verbindung wird durch kochendes Wasser nur schwer zersetzt; selbst wenn man sie in Salpetersäure löst setzt sie erst nach längerem Kochen schwefelsaures Blei ab.

Zersetzt man die Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff und concentrirt das Filtrat im Vacuo, so erhält man die Mannitschwefelsäure als eine in der Kälte Baryt- und Kalksalze nicht fällende Flüssigkeit. Kocht man aber, so entstehen Niederschläge.

Einwirkung des Aetzkalks auf Mannit. Destillirt man Mannit mit seinem 8fachen Gewicht Aetzkalk, so treten ganz die Erscheinungen ein, wie bei Destillation des Zuckers mit Kalk. Es entwickelt sich viel Wasserstoff; in die Vorlage geht Wasser über und ein leichtes Oel. Das Wasser enthält kein Aceton. Das Oel verhält sich wie Metaceton; es löst sich in Alkohol und Aether, riecht ätherartig, wird von Salzsäure unverändert gelöst, von Schwefelsäure geschwärzt.

Destillation des milchsauren Kalks. Erhitzt man milchsauren Kalk in einer Retorte, so verliert er erst viel Wasser, schmilzt, wird wieder fest, entwickelt dann Kohlensäure und lässt in die Vorlage Wasser und das dem Metaceton gleichende Oel übergehen. Das Wasser enthält auch kein Aceton. Man muss ziemlich stark erhitzen,

wenn die Zersetzung durch die ganze Masse vollständig sein soll, daher sind auch die Producte gefärbter, als beim Mannit. — Das ölige Product zeigt keine ganz constante Zusammensetzung; das bei 84° destillirte hat die Zusammensetzung des Metacetons, das bei 160—180° übergehende enthält einer Ueberschuss von C und H im Verhältniss CH.

C	73,22	74,62	77,42
H	10,17	10,40	10.84

Es hat dem Verf. nicht gelingen wollen, das ölige Product vollständig zu reinigen; wenn man es indessen über der Weingeistlampe rasch destillirt, ist das Destillat reich an Metaceton. Die bei 160—180° ohne Sieden überdestillirende Portion zeigt merkwürdig constant die Zusammensetzung, wie die oben gegebene dritte Analyse.

Die Zersetzung der Milchsäure scheint also folgende zu sein: $4\,C_6H_6O_6 = 6\,CO_2 + 9\,HO + 3\,C_6H_4O$. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. XI. p.* 71—81.)

Kleinere Mittheilungen.

Englisches Heftpflaster nach D'ERDÉ: 200 Gr. Gummi arab. und 100 Gr. Zucker werden in 250 Th. kalten Wassers gelöst, die Lösung durch Leinen colirt, in einem marmornen Mörser allmälig mit 100 Gr. Mandelöl zu einer vollständigen Emulsion von Syrupsconsistenz zusammengerieben und diese mit einer Bürste in drei verschiedenen Lagen, die man allemal eintrocknen lässt, auf den ausgespannten Taffet aufgetragen. Die obige Quantität ist auf ein Stück Zeug von 1 Metre Länge und 90 Centimeter Breite berechnet. Die Formel ist im *Val-de-Grace* eingeführt. (*J. de Ch. méd.* 1844. *Mai p.* 260.)

Pflasterform (*appareil moule-ecusson*) von D'ERDÉ. Um Pflaster aller Art in bestimmten Grössen anzufertigen, bedient man sich in den französischen Militärhospitälern einer Reihe von 8 in einander passenden Ringen von 5—25 Centimeters. Der der gewünschten Pflastergrösse entsprechende Ring wird eingeölt, auf ein Stück englisches Pflaster gelegt, darauf sein innerer Raum mit der warmen Pflastermasse erfüllt, welche man durch einen kleinen hölzernen oder metallnen, eingeölten Cylinder ebnet, worauf durch leisen Druck gegen den Rand der Ringe gelöst und entfernt wird. (*J. de Ch. méd.* 1844. *Mai p.* 259.)

Bemerkungen über Darmconcretionen. TH. TAYLOR bemerkt, dass die von GÖBEL u. WÖHLER beschriebenen Steine aus Lithofellinsäure keine Gallensteine, sondern Darmconcretionen und zwar identisch mit FOURCROY u. VAUQUELINS *resine animale bezoardique* seien und ihr Ursprung von harzigen Pflanzensäften hergeleitet werden müsse. Ferner kommen zuweilen Darmconcretionen vor, welche aus Ellagsäure bestehen; damit ist JOHN's Bezoarstoff, LOWITZ's neue Bezoarsäure wohl identisch. Darmconcretionen aus Gerstengrannen und andern Pflanzenhaaren kommen häufig vor. (*Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag.* 1844. *May p.* 354—356.)

Digitized by Google

Analysen der Quellen von Bath und Bristol, von Herapath. Das heisse Wasser von Bath (*Kings Bath*) enthält in einem Gallon von 70,000 Gran: 90,480 schwefels. Kalk, 16,848 Chlornatrium, 10,672 schwefels. Natron, 8,152 doppeltkohlens. Kalk, 7,456 schwefels. Magnesia, 5,976 Chlormagnesium, 1,760 Kieselerde, 0,240 doppeltkohlens. Eisenoxydul und eine Spur von Magnesia. — Das heisse Wasser von Bristol enhält im Gallon 8,75 Cub.-Zoll Kohlensäure, 6,56 Cub.-Zoll Stickstoffgas, 17,700 Gran doppeltkohlensauren Kalk, 0,660 doppeltkohlens. Magnesia, 0,103 doppeltkohlens. Eisenoxydul, 9,868 schwefels. Kalk, 5,891 Chlornatrium, 3,017 schwefels. Natron, 2,909 salpeters. Magnesia (?), 2,180 Chlormagnesium, 0,270 Kieselerde, 0,150 Bitumen. (*Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag.* 1844. *May p.* 371.)

Löslichkeit des schwefels. Kalks in Wasser. Poggiale widerspricht der kürzlich mitgetheilten Angabe Lassaigne's, dass sich der schwefelsaure Kalk bei jeder Temperatur in 332 Th. Wasser löse. Nach ihm wächst die Löslichkeit bis + 35° und sinkt dann wieder, so dass sich in 100 Th. Wasser bei 0° 0,205, bei 20° 0,241, bei 35° 0,254, bei 50° 0,251, bei 70° 0,244, bei 100° 0,217 Th. schwefels. Kalk lösen; also 1 Th. schwefels. Kalk auf 393 Th. Wasser bei + 35°. (*J. de Ch. méd.* 1844. *Mai p.* 234.)

Untersuchung des creolischen Zuckerrohrs auf Cuba, von Casaseca. Man baut bekanntlich verschiedene Varietäten von Zuckerrohr, die unter den Namen *Canne d'Otaïti, blanche, crystalline, rubanée, creole* (*canna de la tim*) bekannt sind. Letztere wird vorzüglich auf Cuba in der Umgegend von Habana gebaut. Der Verf. fand in dem Rohre 65,9 Wasser, 17,7 Zucker, Salze u. s. w., 16,4 Holzfaser. Der ausgepresste Saft von 11°,5 B bei 33° C, welche schwach sauer reagirt und den Zucker, wie schon Peligot angiebt, nur als krystallisirbar enthält, enthielt 20,94 Zucker, 78,80 Wasser, 0,14 Salze, 0,12 fremde organische Stoffe. Man sieht also, dass zwar das Rohr sich durch einen bedeutend grossen Holzgehalt von der durch Peligot untersuchten *Canne d'Otaïti* von Martinique unterscheidet, dass aber beide einen gleich zusammengesetzten Saft geben. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. XI. p.* 39—48.)

Untersuchung verfälschten Thees. Marchand zu Fécamp hat mit mehrern Collegen eine gerichtliche Untersuchung vieler Theesorten vorgenommen, um zu ermitteln, ob eine Färbung und Verfälschung durch Chrom u. Blei Statt gefunden habe, da es hinlänglich bekannt ist, dass man schlechtem und durch Seewasser beschädigtem Thee auf diese Art die Farbe wiederzugeben sucht. Er fand allerdings in mehrern Proben beide Metalle, aber zugleich, dass jeder Thee Eisen enthält. Wenn man Thee durch Maceration mit kaltem und später mit kochendem Wasser erschöpft, so giebt die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffammoniak stets einen schwarzen Niederschlag. Wird dieser unter Luftzutritt geglüht und dann in Salpetersäure wieder aufgelöst, so wird in den meisten Fällen die Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt — dann ist nur Eisen vorhanden, welcher als concreter Bestandtheil des käuflichen Thees angesehen werden muss, und wahrscheinlich in Folge der Zubereitung hineinkommt; ist Blei vorhanden, so wird die salpeters. Lösung durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit kann man nach Sättigung durch Ammoniak das Chrom leicht nachweisen. — Die verfälschten Thee zeichnen sich meist durch einen ziemlich grossen Ge-

halt an schlecht gerollten und zerrissnen Blättern, Stielstücken und Theesamen aus, die Farbe ist mehr blauschwarz, oder man kann deutlich schwarze, gelblichgrüne und schwarzblaue Theile unterscheiden. (*J. de Chem. méd.* 1844. *p.* 22—28.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Pharmaceutische Versorgungsanstalt in Breslau,

Reusche Strasse No. 11.

Mehrere sehr solide Käufe für Apotheker, besonders in Schlesien oder auch in andern Gegenden, werden durch mich nachgewiesen. — Eben so habe ich mehrere sehr annehmbare Stellen für Gehülfen in den interessantesten Gegenden Schlesiens zu Termin Johannis zu besetzen, und bitte darauf reflectirende Pharmaceuten sich dieserhalb an mich zu wenden, zur Deckung meiner Unkosten erbitte ich mir bei frankirter Correspondenz sowohl von Seiten der Herren Principale, als der Herren Gehülfen 1½ Thlr. pränumerando und liquidire nichts weiter. ***J. H. Büchler,*** *Apotheker.*

Erschienen ist:

Codex der Pharmakopöen. Sammlung deutscher Bearbeitungen aller officiell eingeführten Pharmakopöen und der wichtigsten Dispensatorien.

I. Section. Norddeutsche Pharmakopöen. 1stes Bdchen. Pharmakopöe für Schleswig und Holstein. 18 Ngr.

VII. Section. Aussereuropäische Pharmakopöen. 1stes Bdchen. Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika. 12 Ngr.

Das Werk erscheint in folgenden Sectionen:

I. Section norddeutsche Pharmakopöen (Borussica, Saxonica, Hannoverana, Slesvico-Holsatica, Hassiaca, Hamburgensis);
II. — süddeutsche Pharmakopöen (Austriaca, Bavarica, Badensis, Würtembergica);
III. — nordost-europäische Pharmakopöen (Danica, Suecica, Ruthenica etc.);
IV. — nordwest-europäische Pharmakopöen (Londinensis, Edinburgensis, Dublinensis, Batava etc.);
V. — westeuropäische Pharmakopöen (Gallica, Hispanica, Lusitanica);
VI. — südeuropäische Pharmakopöen (Schweizerische, Italienische, Griechische);
VII. — aussereuropäische Pharmakopöen (Nordamerikanische, Bengalische Pharmakopöe u. s. w.).
VIII. — allgemeinen Inhalts.

Jedes Bändchen bekommt hiernach seinen Sections- und Specialtitel.

Im Laufe jeden Jahres sollen ohngefähr 6 Bändchen erscheinen.

Leipzig, im Juni 1844. ***Leopold Voss.***

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

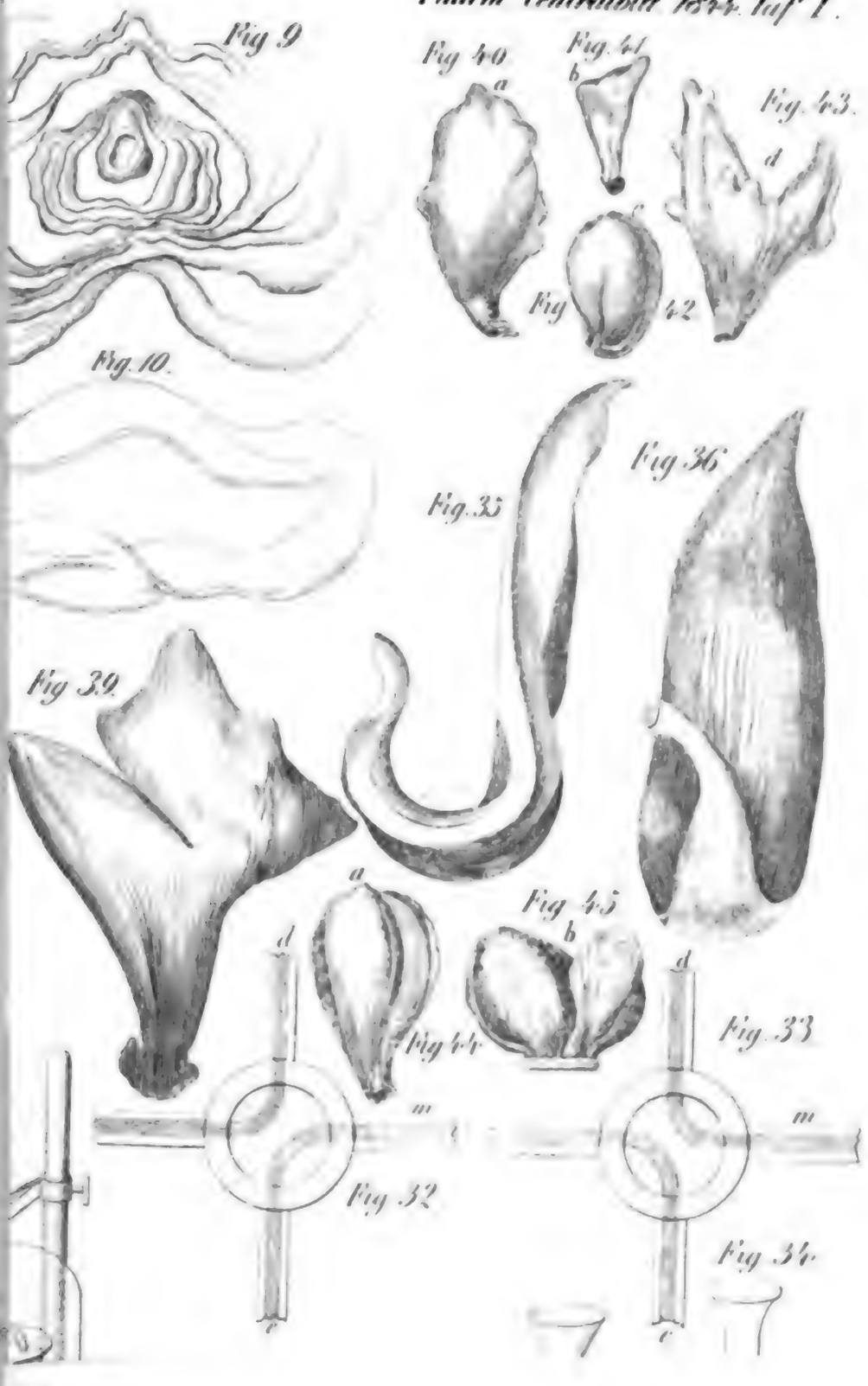


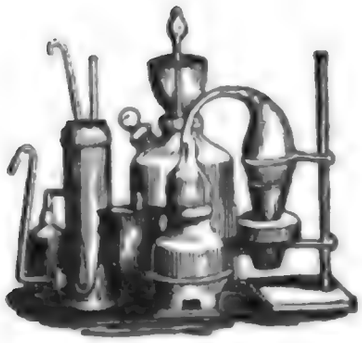
Fig. 9
Fig. 40
a
Fig. 41
b
Fig. 43.
d
Fig. 42
Fig. 10.
Fig. 35
Fig. 36
Fig. 39
a
Fig. 45
b
d
Fig. 44
Fig. 33
m
m
Fig. 32
Fig. 34
c
c

Pharmaceutisches

Central-Blatt

für

1844.



Funfzehnter Jahrgang.

Zweiter Band,
von No. 29 bis No. 58.

Mit einer Steindrucktafel.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

3. Juli 1844. № 29.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Einwirkung des Aetzammoniaks auf einige chromsaure Salze, von MALAGUTI u. SARZEAU. — Ueber die Essigschwefelsäure (*acide sulfacétique*), von MELSENS. — Ueber salicylsauren Aether und indigsauren Aether, von CAHOURS. — Ueber einige kohlens. Salze des Kupferoxyds, von FAVRE. — Darstellung von essigs. Kali aus käuflicher Essigsäure, von Dr. HÄNLE. — Ueber die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, von PAUL THENARD.

KL. MITTH. Verfälschung der Granatwurzelrinde. — Punicin. — Säure des Magensafts. — *Radix Spigeliae.* — Verfälschtes Wachs. — Borax im Brote. — Verfälschung der Tamarinden. — Weisses Goldchlorürnatrium.

Ueber die Einwirkung des Aetzammoniaks auf einige chromsaure Salze, von MALAGUTI u. SARZEAU.

Wenn man auf chromsaures Kupferoxyd Aetzammoniak giesst, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, welche beim Stehen rhombische Prismen absetzt. Die Verf. hielten diese letztern lange für eine dem schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak analoge Verbindung. Da jedoch die Analyse diese Ansicht als irrig erwies, so führte diess zu weitern Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf die chromsauren Salze der Magnesiagruppe, deren Basen in Ammoniak löslich sind. Wenn man irgend ein lösliches Salz von Kupfer, Zink, Cadmium, Nickel und Kobalt durch neutrales chromsaures Kali fällt, so ist der Niederschlag basisch und die darüber stehende Flüssigkeit sauer, und ausserdem hängt dem Niederschlage chromsaures Kali sehr hartnäckig an; manche Niederschläge verändern auch ihre Zusammensetzung durch Kochen. — Bei der Analyse dieser Salze und der durch Ammoniak daraus entstehenden Verbindungen wurde zuerst durch Behandlung mit Salpeter und kohlens. Natron das Metalloxyd von der Chromsäure getrennt, letztere aber als Chromoxyd bestimmt; das Ammoniak stets als Platindoppelsalz. Das Chromoxyd hat den Uebelstand, stets einen Theil des Salzes, aus dessen Lösung es gefällt wird, an sich zu reissen, von dem es durch Waschen mit kochendem Was-

ser nicht befreit werden kann. Man muss es wenigstens 2—3 mal in Salzsäure wieder auflösen, um es rein zu bekommen. Salmiak schadet nicht, da er sich beim Glühen des Oxyds verflüchtigt.

Basisch chromsaures Kupferoxyd u. Ammoniak. Mischt man kochende Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und neutr. chromsauren Kali, so erhält man einen chocolatenbraunen Niederschlag, welcher, längere Zeit mit Wasser gekocht, dieses endlich nicht mehr färbt, und dann folgende constante Zusammensetzung hat:

CuO	63,10	61,92	4	62,01
CrO_3	20,45	20,18	1	20,38
Aq	17,20		5	17,61

Vertheilt man diese Verbindung in Wasser und leitet Ammoniakgas hinein, so erhitzt sich das Gemenge und man erhält eine klare, grüne Flüssigkeit, aus welcher bei künstlicher Erkältung unter 0° rhombische Prismen von dunkelgrüner Farbe anschiessen, die sich an der Luft unter Ammoniakentwicklung zersetzen, im Wasser in unlösliches basisch chromsaures Kupferoxyd und ein mit smaragdgrüner Farbe lösliches basisch chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak zerfallen, dessen Lösung in der Hitze abermals unter Entwicklung von Ammoniak in unlösliches basisch chromsaures Kupferoxyd und saures chromsaures Ammoniak zerlegt wird. Für sich erhitzt decrepitiren die Krystalle unter Funkensprühen, wobei sich Wasser und Ammoniak entwickelt. Man reinigt sie von Mutterlauge und beigemengtem Kupferoxyd-Ammoniak durch successives Waschen, erst mit Ammoniak, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. So gereinigt bestehen sie aus:

Ammoniak	25,99	26,31		5	26,13
Chromsäure	32,04	32,05	32,29	2	32,06
Kupferoxyd	36,33	36,28	36,46	3	36,27
Wasser				2	5,54

Es scheint also, als ob von 2 Aeq. des vierfach basischen chroms. Kupferoxyds ganz einfach 5 Aeq. Kupferoxyd durch Ammoniak ersetzt seien. Nach den Ansichten von Graham und Kane würde man jedoch ein saures chromsaures Ammoniak darin sehen müssen, in welchem Kupferoxyd und Ammoniak die Rolle des Wassers spielen $= 2\,(CrO_3, NH_4O) + 3\,(CuO, NH_3)$, womit auch der Wassergehalt vollkommen stimmt. Es würde dann die Analogie mit der Bildung des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks ($SO_3, NH_4O + CuO, NH_3$) bis auf den Unterschied hergestellt sein, dass sich hier Kupferoxyd-Ammoniak als Nebenproduct bilden muss.

In der That, wenn man die Mutterlauge der vorigen Verbindung durch künstliche Erkältung möglichst von aufgelöstem Salze befreit, und dann in einer Atmosphäre von Ammoniakgas in Gegenwart von Aetzkalk der freiwilliger Verdunstung überlässt, so erhält man prächtig ultramarinblaue Nadeln, welche von den beigemengten Krystallen des grünen Kupfersalzes, dadurch gereinigt werden können, dass man sie in eine feuchte Ammoniakatmosphäre bringt, wo sie zerfliessen, dann von dem fest bleibenden grünen Salze abgegossen und durch

Digitized by Google

Verdunstung in einer trocknen Ammoniakatmosphäre neben Aetzkalk wieder gewonnen werden können. — Die blauen Nadeln sind sehr zerfliesslich und in Luft und Wasser zersetzbar; in der Hitze geben sie Ammoniak, Wasser und metallisches Kupfer, wobei sich ein eigenthümliches Verglimmen zeigt. Die Analyse gab:

Kupferoxyd	35,77	1	36,09
Ammoniak	30,55	2	30,55
Wasser	33,68	4	33,68

Diese Verbindung ist dieselbe, welche sich durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Kupferoxyd — jedoch nie frei von gleichzeitig entsandenem salpetrigs. Salze — bildet. Sie ist ganz verschieden von der durch KANE aus dem Chlorkupferammonium erhaltnen Verbindung $3\,CuO,\ 2\,NH_3,\ 6\,HO$.

Basisch chromsaures Zinkoxyd und Ammoniak. Bringt man kohlensaures Zinkoxyd in eine Auflösung von Chromsäure, so bildet sich ebenfalls ein basisches Salz, welches besteht aus:

Zinkoxyd	62,26	62,66	4	62,86
Chromsäure	20,03	20,37	1	19,93
Wasser		17,35	5	17,21

Ammoniak wirkt auf diese gelbe krystallinische Verbindung ausserordentlich langsam ein, wovon der Grund in der grossen Cohäsion der Kryställchen liegt. Man thut am besten, die Verbindung in Wasser zu zertheilen, Ammoniakgas hineinzuleiten, bis es nicht mehr absorbirt wird, dann in der verstopften Flasche 12 Stunden stehen zu lassen, hierauf abermals Ammoniakgas hineinzuleiten u. s. f., bis das basische Salz ganz aufgelöst ist. Man versetzt nun die klare Lösung mit Alkohol bis zu beginnender Abscheidung eines Niederschlags und leitet nun wieder von Zeit zu Zeit Ammoniakgas hinein, bis alles in einen dünnen Brei von kleinen gelben cubischen Krystallen verwandelt ist. Die gelben Würfel effloresciren an der Luft, entwickeln Ammoniak und hinterlassen basisch chroms. Zink; in Wasser zerfallen sie in eine lösliche Verbindung und unlösliches basisch chromsaures Zink; in Ammoniak lösen sie sich auf. Man reinigt sie durch Waschen mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Sie bestehen aus:

Ammoniak	19,92	20,00	2	19,84
Zinkoxyd	23,73	24,00	1	23,83
Chromsäure	31,09	31,14	1	30,92
Wasses			5	25,41

$= CrO_3,\ ZnO,\ 2\,NH_3 + 5\,HO$, oder besser $CrO_3,\ NH_4O + ZnO,\ NH_3,\ 4\,HO$.

Es gelang nicht, aus der Mutterlauge Zinkoxydammoniak zu isoliren; man erhielt nach demselben Verfahren, wie beim Kupfersalze, durchscheinende, halbkuglige, aus divergirenden Nadeln bestehende Massen, welche sich durch Wasser von dem begleitenden cubischen Salze reinigen liessen, in der Hitze Wasser gaben, in Säuren ohne Aufbrausen sich lösten, beim Liegen an der Luft Kohlensäure anzogen,

Digitized by Google

kurz sich ganz wie Zinkoxydhydrat verhielten. Sie bestanden auch in der That aus 81,27 Zinkoxyd u. 18,73 Wasser.

Basisch chromsaures Cadmiumoxyd und Ammoniak. Löst man reines oder kohlens. Cadmiumoxyd in Chromsäure auf, so erhält man kein basisches, sondern ein lösliches saures Salz. Um das basische Salz darzustellen, muss man ein Cadmiumsalz durch neutrales chromsaures Kali fällen und den Niederschlag mit öfter erneutem Wasser kochen, bis er die Farbe nicht mehr verändert. Man erhält dann eine schwere, krystallinische, hoch orangegelbe, in Wasser sehr wenig mit goldgelber Farbe lösliche Verbindung von folgender Zusammensetzung:

Chromsäure	21,15	21,88	2	21,06
Cadmiumoxyd	64,79	64,18	5	64,38
Wasser	14,69		8	14,56

Diese Verbindung wird von Ammoniak noch langsamer angegriffen, als das basische Zinksalz; auf die bei letzterem angegebene Weise erhält man kleine, durchsichtige, lebhaft gelbe sechsseitige, zugespitzte Pyramiden, welche sich an der Luft und im Wasser auf dieselbe Art zersetzen, wie die bereits beschriebenen Verbindungen; in der Glasröhre erhitzt geben sie ruhig Wasser und Ammoniak. Durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt bestehen sie aus:

Ammoniak	20,39	20,12	2	19,33
Cadmiumoxyd	36,46	35,31	1	35,98
Chromsäure	28,96	29,25	1	29,43
Wasser			3	15,26

$= CrO_3, NH_4O + CdO, NH_3, 2HO.$

[Giesst man eine ammoniakalische Auflösung von schwefelsauren Cadmiumoxyd in Alkohol, so setzen sich in der Röhre kleine, gelbe Krystalle ab, welche sich in Wasser zersetzen, an der Luft Ammoniak abgeben, und bestehen aus:

Ammoniak	19,45	2	19,88
Cadmiumoxyd	36,50	1	36,62
Schwefelsäure	24,07	1	23,49
Wasser		4	20,21

$= SO_3, NH_4O + CdO, NH_3, 3HO.$]

Das als Nebenproduct gebildete Cadmiumoxyd-Ammoniak konnte auch hier nicht isolirt werden, sondern man erhielt nur ein pulveriges Cadmiumoxydhydrat.

Basisch chromsaures Nickeloxyd u. Ammoniak. Sättigt man Chromsäure mit Nickeloxyd, so entsteht ein saures, lösliches Salz; durch doppelte Zersetzung erhält man aber ein spaniolfarbiges basisches, durchaus nicht krystallinisches basisches Salz von folgender Zusammensetzung:

Chromsäure	20,05	20,66	1	20,33
Nickeloxyd	58,49	59,10	4	58,60
Wasser	21,30	21,08	6	21,07

Diese Verbindung wird von Ammoniak sehr rasch angegriffen, sie verschwindet, und an ihrer Stelle erhält man gelblichgrüne Krystalle, über denen eine blaue Lösung von Nickeloxyd-Ammoniak steht. Die Krystalle zersetzen sich in Luft und Wasser; mit Alkohol und Aether gewaschen bestehen sie aus:

Chromsäure	29,74	29,24	1	29,44
Nickeloxyd	20,98	21,71	1	21,22
Ammoniak	29,63	28,88	3	29,00
Wasser			4	20,34

$= CrO_3, NH_4O + NiO, 2NH_3, 3HO.$

Wenn man die blaue, von den Krystallen getrennte Lösung in einer Ammoniakatmosphäre verdunstet, so zersetzt sich die Verbindung, und man erhält amorphes grünliches Nickeloxyd.

Basisch chroms. Kobaltoxydul u. Ammoniak. Durch doppelte Zersetzung erhält man ein basisch chroms. Kobaltoxydul von folgender Zusammensetzung:

Chromsäure	25,96	1	25,98
Kobaltoxydul	57,18	3	56,07
Wasser	17,97	4	17,95

Diese Verbindung giebt bei Behandlung mit Ammoniak eine Substanz, welche offenbar ein Gemenge aus einem orangegelben, nadelförmigen und einem amorphen rubinrothen Körper ist, die man nicht von einander zu trennen im Stande war.

Wenn man eine Lösung von neutraler chromsaurer Magnesia in Chromsäure mit so viel Ammoniak versetzt, dass sich gerade Magnesia abzuscheiden beginnt, so erhält man schöne, hellgelbe, der schwefelsauren Ammoniak-Magnesia isomorphe Krystalle, welche bestehen aus:

Chromsäure	50,99	2	50,85
Magnesia	9,75	1	10,00
Ammoniak	8,41	1	8,34
Wasser		7	30,81

also ein wahres Doppelsalz darstellen. Ganz anders verhalten sich die sauren chromsauren Salze der Metalloxyde, sie geben mit Ammoniak ganz dieselben Verbindungen, wie die basischen Salze; natürlich unter Bildung von chromsaurem Ammoniak als Nebenproduct.

Saures chroms. Kupferoxyd u. Ammoniak. Bringt man kohlens. Kupferoxyd in eine kochende Auflösung von reiner Chromsäure, so scheidet sich ein basisches Salz ab, und die Lösung enthält ein saures Salz; letzteres lässt sich zwar nicht durch Abdampfen isoliren, enthält aber Säure und Basis im Verhältniss 2 : 1. — Behandelt man diese saure Lösung mit Ammoniak, so entsteht erst ein brauner Niederschlag, welcher wieder verschwindet; die grünbraune Lösung setzt grüne Krystalle ab, welche in allen Eigenschaften mit der Verbindung $2(CrO_3, NH_4O) + 3CuO, 3NH_3$ übereinstim-

Digitized by Google

men, auch, wie jene 32,23 Chromsäure, 26,43 Ammoniak, 36,23 Kupferoxyd enthielten. Die braune Mutterlauge enthält chromsaures Ammoniak und kein Kupferoxyd-Ammoniak, wie man sich leicht durch starke Erkältung derselben und schliessliche Behandlung mit Alkohol überzeugen kann.

Saures chroms. Zinkoxyd u. Ammoniak. Der Verf. erhielt durch Auflösung von basisch chromsaurem Zink in kochender Chromsäurelösung eine saure unkrystallisirbare Flüssigkeit, in welcher Säure und Basis wie 3 : 2 zu sein schienen. Auch diese giebt mit Ammoniak einen gelben Niederschlag, welcher später wieder in Auflösung geht, und die Lösung setzt beim Abkühlen ein Gemenge von Nadeln und Würfeln ab. Die Nadeln lösen sich unzersetzt in Wasser auf, die Würfel werden zersetzt. Giesst man die ammoniakalische Lösung in Alkohol, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, welcher Ammoniak, Zinkoxyd, Chromsäure und Wasser in den Atomverhältnissen 5 : 2 : 3 : 10 enthält. Zieht man davon 1 Aeq. chroms. Ammoniak = $CrO_3, NH_4O + HO$ ab, so bleibt 2 ($CrO_3, NH_4O + ZnO, NH_3, 3HO$).

Saures chroms. Cadmium u. Ammoniak. Sättigt man Chromsäure mit Cadmiumoxyd, so erhält man eine saure unkrystallisirbare Flüssigkeit, in welcher Säure und Basis sich wie 3 : 2 verhalten. Diese Lösung mit Ammoniak gesättigt und erkältet, setzt erst Nadeln von chroms. Ammoniak ab, dann aber die basische Ammoniakverbindung. In Alhohol gegossen giebt sie einen krystallinischen Niederschlag, welcher $3\,CrO_3, 2\,CdO, 5\,NH_3, 8\,HO$ enthält, d. h. $CrO_3, NH_4O, HO + 2(CrO_3, NH_4O + CdO, NH_3, 2\,HO)$.

Saures chroms. Nickel u. Ammoniak. Sättigt man Chromsäure mit Nickeloxyd, so erhält man eine saure Lösung, in welcher sich Säure und Basis wie 2 : 1 verhalten. Leitet man Ammoniakgas hinein, so entsteht erst ein brauner, flockiger Niederschlag, welcher allmälig gelblichgrünen Krystallen Platz macht, die 29,86 Ammoniak, 21,71 Nickeloxyd, 29,24 Chromsäure enthalten, also die früher beschriebene basische Verbindung sind, mit der sie auch in den Eigenschaften übereinstimmen. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Alkohol chroms. Ammoniak abscheiden.

Saures chroms. Kobaltoxydul u. Ammoniak. Auch hier erhielt der Verf. complexe Producte, die er nicht zu sondern vermochte. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. IX.* 1843. *Dec. p.* 431—463.)

Ueber die Essigschwefelsäure (*acide sulfacétique*), von Melsens.

Gewöhnliche Schwefelsäure zersetzt Essigsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure; beide Gase bilden, bei Anwendung von 20—30 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Essigsäure etwa

Digitized by Google

gleiche Volumina. — Mengt man Essigsäure mit einem Ueberschusse von nordhäuser Schwefelsäure, so erwärmt sich das Gemenge ohne weitere Einwirkung; erhitzt man es aber dann, so entwickelt sich fast reine Kohlensäure. Hält man zur rechten Zeit inne und sättigt durch kohlensauren Baryt, so entsteht ein Gemenge mehrer Barytsalze, von um so grösserer Complication, je weiter die Einwirkung der Schwefelsäure vorgeschritten war. Bei einiger Uebung gelingt es jedoch, den Zeitpunkt zu treffen, wo durch Sättigung mit Baryt nur schwefelsaurer Baryt als Niederschlag und essigsschwefels. Baryt in Auflösung erhalten wird. — Am besten thut man aber, Essigsäure u. wasserfreie Schwefelsäure auf einander wirken zu lassen, die Flüssigkeit mit kohlens. Baryt zu sättigen, zu filtriren, das Filtrat durch Schwefelsäure zu zersetzen, und die erhaltne, durch Stehen mit kohlensaurem Bleioxyd vom Schwefelsäureüberschuss befreite, darauf aber mit Schwefelwasserstoff behandelte und filtrirte Lösung von Essigschwefelsäure mit Silberoxyd zu sättigen. Das essigschwefelsaure Silberoxyd krystallisirt gut, und man kann aus ihm durch Zersetzung mittels Schwefelwasserstoff und Abdampfung im Vacuo die freie Essigschwefelsäure gewinnen.

Dieselbe bildet meist fasrig-krystallinische Massen, kann aber auch in deutlichen, farblosen und durchsichtigen Nadeln erhalten werden. Sie ist äusserst deliquescirend; bei 62° schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch und seidenglänzend. Erwärmt man sie längere Zeit auf 100°, so krystallisirt sie dann beim Erkalten nicht mehr. Bei 160° verbreitet sie einen Geruch nach Caramel oder verbrannter Weinsäure und wird braun; bei 200° giebt sie ein saures Destillat. Auf dem Platinbleche verbrennt sie mit Hinterlassung einer leicht einzuäschernden Kohle. — Die verdünnte Lösung scheint sich in verschlossnen Röhren selbst bei 160° nicht zu verändern; bei Abdampfung im Wasserbade wird sie braun und zersetzt sich. — Sie schmeckt rein sauer, der Weinsäure und Citronsäure ähnlich, aber etwas schärfer; reagirt auch stark sauer und zersetzt kohlensaure Salze in der Kälte. — Die Lösung fällt weder Kalksalze, noch Bleisalze, Eisensalze, Sublimat und salpetersaures Silber; im concentrirten Zustande giebt sie mit Chlorbaryum anfangs keinen Niederschlag, nach einiger Zeit aber setzen sich sternförmig gruppirte Nadeln ab, die bei Verdünnung mit Wasser wieder verschwinden. — Die Säure ist schwer genau zu analysiren. Die krystallisirte ist $= C_4 H_2 SO_3$, SO_3, $2 HO + 3$ aq. Längere Zeit im Vacuo neben wasserfreier Phosphorsäure aufbewahrt, wird sie opak und ist dann $= C_4 H_2 SO_3$, SO_3, $2 HO + 2$ aq. Zuweilen bleibt die im Vacuo zur Syrupsconsistenz abgedampfte Säure lange Zeit in diesem Zustande, ohne zu krytallisiren, sie enthält dann 1 At. Wasser mehr, als die krystallisirte Säure.

Die essigschwefelsauren Salze sind meist in Wasser löslich, aber durch Alkohol fällbar. In der Hitze verlieren die krystallisirten Salze erst ihr Krystallwasser und zersetzen sich dann vollständig — die der Alkalien und Erden unter Hinterlassung schwefels.

Digitized by Google

Salze. Behandelt man sie mit heisser concentrirter Schwefelsäure, so werden sie unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure (bei Anwendung von nordhäuser Schwefelsäure von reiner Kohlensäure) zersetzt.

Das Kalisalz kann in kleinen Kryställchen erhalten werden, es ist $= C_4 H_2 SO_5, SO_3, 2 KO, 2$ aq.

Das Barytsalz bildet bald pulverige, bald blättrige, bald deutlich krystallinische Massen. Bei 250—260° verliert es nur Krystallwasser, weiterhin bläht es sich auf, lässt etwas schweflig riechendes Gas entweichen und hinterlässt schwefelsauren Baryt. Es löst sich, einmal abgesetzt, ziemlich schwer in Wasser, aber leicht und unzersetzt in salzsäurehaltigem Wasser. Das Salz ist $= C_4 H_2 SO_5, SO_3, 2 BaO, 3$ aq. Aus kochenden Lösungen schiesst es zuweilen in kleinen Krystallen an, welche nur 2 aq. enthalten. Der Verf. trocknete das Salz bei 250°, löste es wieder in Wasser, verdampfte die Lösung im Wasserbade und brachte den Rückstand 24 Stunden lang unter eine Glocke neben Schwefelsäure; das Salz enthielt dann nur 1 Aeq. Krystallwasser.

Das Bleisalz bildet gewöhnlich undurchsichtige Warzen, kann aber auch in kurzen, durchsichtigen, farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisiren. Bei 120—130° giebt es sein Wasser ab, bei 200—210° zersetzt es sich. Sowohl das warzige, als das nadelförmige Salz ist $= C_4 H_2 SO_5, SO_3, 2 PbO, 2$ aq.

Das Silbersalz wird aus dem Barytsalze auf die oben erwähnte Art erhalten. Da es in der Siedhitze einen Ueberschuss von Silberoxyd aufzulösen vermag, muss man bei der Darstellung einen solchen vermeiden. Das Salz krystallisirt beim Erkalten der kochenden Lösung in kleinen, vierseitigen, platten, zweiflächig zugeschärften Prismen, unter denen sich zuweilen perlmutterglänzende Blättchen befinden. Es wird am Lichte langsam schwarz; im Vacuo wird es undurchsichtig, auch in einem trocknen Luftstrome bei 100°; der Gewichtsverlust beträgt 5 p. c. Für sich erhitzt schmilzt das Salz, bläht sich auf, entwickelt erst deutlich den Geruch nach Essigsäure, dem sich später schweflige Säure zumischt, und hinterlässt metallisches Silber. Es ist $= C_4 H_2 SO_5, SO_3, 2 AgO, 2$ aq.

Essigschwefelweinsaures Silberoxyd (*Sulfacetovinate d'argent*). Wenn man essigschwefelsaures Silberoxyd in Alkohol vertheilt und durch trocknes Salzsäuregas zersetzt, so enthält die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit eine neue Säure. Dieselbe lässt sich im Vacuo neben Schwefelsäure und Aetzkalk bis zur Syrupsdicke concentriren. Sie reagirt stark sauer, riecht etwas aromatisch ätherartig, zersetzt kohlens. Salze in der Kälte, fällt weder salpetersaures Silber noch Chlorbaryum. Es ist dem Verf. noch nicht gelungen, diese Säure vollkommen rein zu erhalten; die Analysen deuten auf die Formel $C_4 H_2 SO_5, C_2 H_5 O, HO$. — Sättigt man sie bei gelinder Wärme mit Silberoxyd, so schiessen im Vacuo erst einige Krystalle von essigschwefelsaurem Silber an, die man entfernt; später erhält man eine warzige Masse, welche sich, durch Fliesspapier getrocknet,

Digitized by Google

als aus perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden, an der Luft feucht werdenden Blättchen bestehend erweist. Bei 100° schmelzen sie und erstarren beim Erkalten krystallinisch; durch längere Erhitzung zersetzen sie sich aber leicht zum Theil, jedoch ohne Schwärzung, wobei sich etwas Essigschwefelsäure auf Kosten des Aethers zu regeneriren scheint. Das Salz ist in absolutem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in glänzendweissen Blättchen. Am Lichte wird es schwarz; in der Hitze schmilzt es, geräth ins Kochen, bläht sich auf, giebt dann entzündliche Gase und hinterlässt metallisches Silber.

Bei der Zersetzung der Essigschwefelsäure und ihrer Salze durch concentrirte Schwefelsäure scheint sich unter Kohlensäureentwicklung eine Essigschwefelsäure von anderer Constitution zu bilden, deren Salze $= C_2 H_2 S_3 O_4, SO_3, 2 MO$ sind. In der That ist $C_4 H_2 SO_5, SO_3 + 2 SO_3 = C_2 H_2 S_3 O_4, SO_3 + 2 CO_2$. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. X.* 1844. *Mars p.* 370—379.)

Ueber salicylsauren Aether und indigsauren Aether, von Cahours.

Salicylsaurer Aether wird leicht erhalten, wenn man 2 Th. absoluten Alkohol, 1½ Th. krystall. Salicylsäure und 1 Th. Schwefelsäure von 66° zusammen destillirt. Zuerst geht nur Alkohol über, dann ein Gemenge von Alkohol und salicylsaurem Aether. Die letzten Portionen sind am reichsten an letzterem. Sobald schweflige Säure auftritt, muss man abbrechen. Das rohe Product wird durch ammoniakhaltiges Wasser von Säure befreit, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und zweimal destillirt. Es ist dann eine farblose, angenehm, aber weniger stark als das Gaultheriaöl riechende, bei 225° kochende Flüssigkeit, welche im Wasser untersinkt. Sie giebt mit Kali, Natron und Baryt krystallisirbare Verbindungen, aus denen sie durch Säuren unverändert abgeschieden wird. Durch Erwärmung zerfallen sie in Alkohol und salicylsaure Salze. Mit Ammoniak erhält man durch längere Einwirkung Alkohol und Salicylamid. Mit Aetzbaryt erhitzt sie sich stark und durch trockne Destillation erhält man dann ein Product, aus dem Kali ein aromatisches Oel ungelöst lässt. Chlor und Brom geben durch Substitution krystallisirbare Verbindungen. Rauchende Salpetersäure wirkt unter Erhitzung auflösend. Aus der dunkelrothen Lösung scheidet Wasser ein Oel ab, welches zu einer gelblichen Masse erstarrt, die aus Alkohol in gelben seidenartigen Nadeln anschiesst und indigsaurer Aether ist. Weitere Behandlung mit Salpetersäure bedingt endlich die Bildung von Pikrinsalpetersäure. Der salicylsaure Aether besteht aus:

C	64,67	64,89	18	65,06
H	6,13	6,08	10	6,03
O			6	28,91
				100,00

Digitized by Google

Brom giebt in geringem Grade der Einwirkung ein in feinen Nadeln krystallisirbares, in Alkohol leicht lösliches Product. Dieses geht durch weitere Behandlung mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung in ein zweites Product über, welches aus seiner Lösung in kochendem Alhohol beim Erkalten in grossen perlmutterglänzenden Schuppen anschiesst. Diese zweite Verbindung ist ziemlich leicht schmelzbar und erstarrt dann beim Erkalten in Würfeln. Bei vorsichtiger Erhitzung ist sie fast ohne Zersetzung sublimirbar. In Kalilauge löst sie sich unverändert. Mit Ammoniak erhält man ein bromhaltiges Amid. Die Verbindung besteht aus:

C	33,34	18	33,75
H	2,54	8	2,50
Br	49,17	2	48,75
O		6	15,00
			100,00

Indigsaurer Aether entsteht, wie schon gesagt, durch Behandlung des salicylsauren Aethers mit rauchender Salpetersäure. Bei seiner Abscheidung durch Wasser kann er lange flüssig bleiben; so wie man aber einige Tropfen Ammoniak zusetzt, wird er augenblicklich fest. Kocht man ihn mit Wasser, so schmilzt er und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; wiederholt man diess einigemale u. krystallisirt zuletzt aus Alkohol, so erhält man ihn endlich in gelblichen Nadeln. Er giebt mit Kali und Natron Verbindungen, die sich aber im Kochen in Alkohol und indigsaure Salze zerlegen. Durch längere Einwirkung von Aetzammoniak erhält man Alkohol und Anilamid. Der indigsaure Aether besteht aus:

C	50,91	50,97	18	51,18
H	4,33	4,30	9	4,26
N	6,64		1	6,63
O			10	37,93
				100,00

(*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. X. p.* 360—365.)

Ueber einige kohlens. Salze des Kupferoxyds, von Favre.

Wenn man die blaue Auflösung von kohlens. Kupferoxyd in kohlensausen Ammoniak mit ihrem doppelten Volumen Alkohol übergiesst und stehen lässt, so scheiden sich schöne, intensiv blaue, im durchfallenden Lichte purpurfarbige Nadeln ab, welche 50,48 p. c. Kupferoxyd, 3,97 H und 18,2 N enthalten. Sie sind also $= CuO, CO_2, NH_3$ (oder CuH_3NO, CO_2, *carbonate d'oxyde de cuprammonium* nach des Verf. Hypothese). Durch Wasser werden sie rasch zersetzt, kohlens. Ammoniak geht in Auflösung nebst einem Theile des kohlens. Kupferoxyds und es bleibt das Salz $2CuO, CO_2, 2HO$

Digitized by Google

zurück. In kohlens. Ammoniak lösen sie sich vollständig, gar nicht in Alkohol und Aether; man muss sie daher durch Abwaschen mit Alkohol und Aether reinigen und rasch an der Luft trocknen. Man kann diese Verbindung auch erhalten durch Berührung von kohlens. Kupferoxyd und kohlens. Ammoniak im nur feuchten Zustande oder in Alkohol, ja selbst durch Zusammenschmelzen beider Salze bei 100°, wobei das Krystallwasser und der Ammoniaküberschuss fortgehen und nach dem Erkalten eine schön blaue Masse erhalten wird.

Erhitzt man dieses Salz in einem Strome von Kohlensäuregas auf 200°, so sublimirt wasserfreies kohlensaures Ammoniak und etwas Kupferoxyd wird reducirt. Erhitzt man rascher, so erfolgt eine Verpuffung, deren Resultat, wenn man in Kohlensäuregas arbeitete, ein Rückstand von metallischem Kupfer ist.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle abgesetzt haben, scheidet, wenn man sie sich selbst überlässt, bläulichgrüne Krystallkrusten eines kohlens. Kupferoxyds ab, welches 66,49—66,56 p. c. Kupferoxyd und 14,77—15,23 Wasser enthält, also $= 2\,CuO,\ CO_2,\ 2\,HO$ ist; es hinterlässt beim Glühen Kupferoxyd in glänzenden Blättchen. — Fällt man kohlens. Kupferoxyd auf nassem Wege in der Kälte, wäscht den blauen Niederschlag aus und trocknet ihn im Wasserbade, so wird er apfelgrün und ist dann $= 2\,CuO,\ CO_2,\ HO$, wie schon Berzelius fand; presst man ihn aus und trocknet blos an der Luft, so bleibt er blau, enthält 61,86—63,18 CuO und scheint $= 2\,CuO,\ CO_2,\ 3\,HO$ zu sein; endlich verliert dieses blaue Salz bei 110° Wasser und wird zu $2\,CuO,\ CO_2,\ 2\,HO$. Dieses letztere Salz kann, einmal trocken, nicht ohne gänzliche Zersetzung noch mehr Wasser abgeben.

Verdünnt man die Flüssigkeit, aus welcher sich das kohlensaure Kupferoxydammoniak abgesetzt hat, mit vielem Wasser, so entsteht ein blauer Niederschlag; wird dieser bei 50—60° getrocknet, so enthält er 68,91—70,35 CuO, 12,54—13,05 CO_2, ist also $= 3\,CuO,\ CO_2,\ 3\,HO$. Erwärmt man ihn aber auf 110°, so wird er grün, giebt Wasser ab, enthält dann 74,98—75,76 CuO, 11,34—12,98 HO und ist $= 3\,CuO,\ CO_2,\ 2\,HO$. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. X. 1844. Janv. p.* 116—120.)

Darstellung von essigs. Kali aus käuflicher Essigsäure, von Dr. Hänle.

Bekanntlich ist der jetzt käufliche concentrirte Essig ein gereinigter Holzessig. Er enthält noch ziemlich viel Empyreuma, und giebt daher, mit Kali gesättigt und abgedampft, ein braunes Salz, welches indessen durch längeres Schmelzen nach Mollerat ganz weiss erhalten werden kann. Indessen kann man auch auf folgende Art gleich von vorn herein ein ungefärbtes essigs. Kali erhalten:

Digitized by Google

Man bringe in einen steinernen Topf etwa 8 Unzen käuflicher gereinigter Essigsäure, von der man überzeugt ist, dass sie noch empyreumatisches Oel enthält, stelle in die Mitte derselben einen Porcellanmörser und hänge einen Spitzbeutel von Stramin, worein man 4 Unzen einfach kohlensauren Kalis gebracht hat, so darüber, dass die davon abtropfende Flüssigkeit sich in demselben sammelt. Das Ganze wird dann mit einem Brete gut bedeckt und in einer Temperatur von 16 bis 20° R. einige Zeit ruhig stehen gelassen. Es entsteht essigsaures und doppeltkohlensaures Kali, welch letzteres sich zum Theil auch in dem Mörser bei ersterem findet, mit der Zeit wird auch dieses sersetzt, welches jedoch sehr langsam geschieht; der grösste Theil davon bleibt im Spitzbeutel als ein krystallinisches Pulver und kann durch Weingeist von dem darin noch enthaltenen essigsauren Salz getrennt werden. Wünscht man es aber in schönen grossen Krystallen zu besitzen, so bringe man concentrirte Kalilösung in mehre Abrauchschälchen, die man auf einander in den Topf stellt, worin sich die Essigsäure befindet, so dass jedes flache Schälchen auf 2 Stäben ruht, und bedecke den Topf. Nach 6 bis 8 Wochen giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen des doppeltkohlensauren Kalis ab, sättigt sie völlig mit ganz reiner Essigsäure, und dampft ab. Die Dämpfe der Essigsäure, welche von dem Kali angezogen waren, haben keine Spur von empyreumatischem Oele mitgenommen, das Product ist also in seiner vollkommenen Güte, allein derjenige Theil der Säure, welcher sich noch auf dem Boden des Topfes befindet, ist dagegen um so reicher daran, ja er ist es in dem Grade, dass man nun das Empyreuma deutlich und stark riecht.

Diese rückständige Säure kann freilich zu Nichts verwendet werden, und das Verfahren der Bereitung des essigsauren Kalis auf diesem Wege wäre demnach nicht praktisch, man müsste denn, um diese Säure nicht zu verlieren, fortfahren, Kali oder dessen Lösung so lange deren Dämpfen auszusetzen, bis fast alle Säure aufgenommen und nur noch das Oel mit einem geringen Theile derselben zurückgeblieben ist. Es liesse sich demnach die Reinigung der rohen Holzsäure auf diese Art sehr wohl bezwecken und an Zeit sehr viel dadurch gewinnen, dass das dazu zu verwendende Kali oder Natron zuvor ätzend gemacht würde.

Die rohe Holzsäure mit Kreide neutralisirt, vom Harz befreit, bis auf einen gewissen Grad abgeraucht oder vielmehr eingesotten, dann mit einem Aequivalent Schwefelsäure versetzt, vom Gyps getrennt, in flachen Gefässen in eine kleine Kammer gebracht, deren Temperatur stets auf 20° R. gehalten werden kann, und in welcher sich ebenfalls sehr flache Gefässe mit Aetznatronlauge befinden, würden in kurzer Zeit ein völlig reines essigsaures Natron liefern, das hinwiederum durch Schwefelsäure zu zersetzen wäre. Diese Verfahrungsart würde zwar mehrere Kammern erfordern und die Anfertigung von Aetznatron voraussetzen, wozu inzwischen nicht viel Aufwand erforderlich ist, dagegen wendet man bei der Mollerat'schen Methode kein Natron, sondern Glaubersalz an; allein die Schmelzung des essig-

Digitized by Google

sauren Natrons liefert dafür die Unannehmlichkeit, dass nicht leicht der richtige Punkt getroffen wird. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 165—168.)

Ueber die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff, von Paul Thenard.

Nach dem Verf. giebt es wenigstens drei Phosphorwasserstoffe, einen festen, einen flüssigen und einen gasförmigen. Der feste, schon von Leverrier dargestellte, ist $= P_2 H$, er wird am besten erhalten, wenn man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas in Salzsäure leitet, den entstehenden Niederschlag mit kaltem Wasser wäscht und rasch im Vacuo trocknet.

Das nicht selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas wird am besten erhalten, wenn man Phosphorcalcium in concentrirte Salzsäure bringt, dabei fällt zugleich die gelbe feste Verbindung nieder. Das aus Phosphorcalcium und Wasser erhaltne selbstentzündliche Gas ist stets mit wechselnden (und mit der Dauer des Processes steigenden) Mengen freien Wasserstoffgases vermischt, und seine Bildung ist nie begleitet von einer Abscheidung festen Phosphorwasserstoffs. Die Menge des freien Wasserstoffs steht im umgekehrten Verhältniss der unterphosphorigen Säure. Das selbstentzündliche Gas geht im Lichte, durch Berührung mit Phosphorchlorür, durch Salzsäure in das nichtentzündliche über, stets unter Abscheidung von festem Phosphorwasserstoff. — Wenn man ein mit phosphorsaurem Kalk gemengtes Phosphorcalcium allmälig in verdünnte Salzsäure einträgt, so setzt sich zuweilen eine zähe, an der Luft augenblicklich Feuer fangende Substanz ab. Der Gegenwart einer kleinen Menge dieser Verbindung schien das Phosphorwasserstoffgas die Selbstentzündlichkeit zu verdanken.

Der Verf. liess nun grosse Mengen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases durch gekrümmte Röhren steigen, welche auf — 20° erkältet waren. Es setzte sich eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit ab, welche sich an der Luft augenblicklich entzündet, im Sonnenlichte aber (so wie durch Salzsäure und Phosphorchlorür) sich in festen Phosphorwasserstoff und in selbstentzündliches Gas zerlegt. Im Dunkeln scheint sie bei + 15° ohne Zersetzung gasförmig zu werden. Die kleinste Menge dieser Flüssigkeit macht Phosphorwasserstoffgas und selbst Wasserstoffgas selbstentzündlich. Will man die Verbindung aufbewahren, so kann diess mit Sicherheit vor einer Explosion nur in verschlossnen Röhren geschehen, die man in Sand vergräbt. Der Verf. hat die flüssige Verbindung noch nicht analysirt, höchst wahrscheinlich steht ihr Wasserstoffgehalt in der Mitte zwischen der festen und gasförmigen Verbindung. Da übrigens so wenig von derselben dazu gehört, um das Gas entzündlich zu machen, so ist es

kein Wunder, wenn die Analyse für entzündliches und nichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas dieselben Resultate giebt.

Das bei den Versuchen angewendete Phosphorcalcium bereitete sich der Verf., indem er in einem eigenen Apparate über sehr stark erhitzten reinen Kalk einen Ueberschuss von Phosphor leitete. (*Comptes rendus XVIII. p.* 653—655.)

Kleinere Mittheilungen.

Verfälschung der Granatwurzelrinde. Nach Rigout-Verdet wird die Granatwurzel mit Buchsbaumwurzel, mit Zweigstücken des Granatbaums selbst, deren Rinde durch die Anwesenheit kleiner Kryptogame sogleich von der völlig flechtenfreien Wurzelrinde zu unterscheiden ist, ferner mit alter Cascarille, und endlich mit einer Wurzelrinde verfälscht, welche der Verf. von *Morus nigra* ableitet. Diese Rinde ist sehr runzlig und höckerig, rissig, aussen röthlich gelbbraun, von zäher sehr fasriger Textur, widerlichem Geruch, süsslich fadem, durchaus nicht bitterm Geschmack, färbt beim Kauen den Speichel nicht. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 149—151.)

Punicin nennt Righini einen von ihm aus der Granatwurzelrinde dargestellten Stoff. Das durch Weingeist und Wasser erhaltene Extract der Rinde wurde getrocknet, mit 1/8 seines Gewichts Aetzkali gemengt und nebst 8 Th. Wasser im Wasserbade unter Umrühren erhitzt, dann das Kali allmälig durch Schwefelsäure neutralisirt. Es schied sich eine öligharzige Substanz ab, welche durch das Filter getrennt und nach gehörigem Auswaschen durch Abkühlung auf — 6° zu völligem Festwerden gebracht wurde. — Das Product stellte ein gelblichweisses, scharf schmeckendes, den Veratrin ähnlich riechendes Pulver dar, welches unter Aufblähen und Entwicklung reizender Dämpfe, so wie mit Hinterlassung einer gelblichen schmacklosen Asche verbrennlich war. In Säuren löste es sich und wurde durch Ammoniak aus diesen Lösungen wieder niedergeschlagen. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 132.)

Säure des Magensafts. Blondlot schliesst aus dem Umstande, dass von Schleim befreiter Magensaft durch kohlens. Kalk nicht seiner sauern Reaction beraubt werden könne, dass weder freie Milchsäure, noch Salzsäure die Ursache der sauern Reaction sei, sondern vielmehr ein saures phosphorsaures Kalksalz. Lassaigne findet dies unbegründet; nach ihm ist im Magensafte nur gewöhnlicher phosphorsaurer Kalk vorhanden und zwar in Milchsäure aufgelöst. Er versetzte ein Fleischdecoct mit etwas Kochsalz, Salmiak und saurem phosphorsaurem Kalk, verdampfte zur Trockne und zog den Rückstand durch Alkohol. Der alkoholische Auszug wurde verdampft; ein Theil des Extracts, in Wasser gelöst, gab mit Kalkwasser und Barytwasser Niederschläge, welche in Salpetersäure löslich waren und aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder ausgefällt wurden; ein andrer Theil des Extracts wurde verkohlt, die Kohle durch Wasser ausgezogen und dabei ein sauer reagirender Auszug erhalten, aus welchem Kalkwasser phosphors. Kalk fällte. Das alkoholische Extract des Magensafts giebt dagegen eine Kohle, deren

Digitized by Google

wässriger Auszug weder sauer reagirt, noch durch Kalkwasser gefällt wird. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 73—77.)

Rad. Spigeliae. Rigout-Verdrt glaubt, dass die in Europa angewendete *rad. Spigeliae* nicht der ächten *Sp. anthelmia*, sondern der *Sp. marylandica* angehört, da sie nicht schwarz, lang und fasrig und von scharfem Geschmack, sondern grau, klein, der *Serpentaria* ähnlich, und von bitterm adstringirendem Geschmack sei. Auch die Wurzel der *Zinnia multiflora* soll unter *rad. Spigeliae* vorkommen; sie ist von der Grösse der *rad. Taraxaci*, gelblich weiss, cylindrisch, holzig, von bitterm und schleimigem Geschmack. Hat man die ganzen Pflanzen, so ist natürlich der Unterschied noch viel leichter zu finden. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 151.)

Verfälschtes Wachs. Lacassin macht darauf aufmerksam, dass bei der in neuerer Zeit nicht seltnen Verfälschung des weissen Wachses mit Stearinsäure leicht auch Schwefelsäure in das Wachs kommt; er hat sie mehrmals in dem wässrigen Decocte eines solchen Wachses nachweisen können. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 98.) Lepage meint, dass zu Erkennung der Verfälschungen des Wachses im Allgemeinen einerseits die sorgfältige Bestimmung des Schmelzpunktes, andrerseits die Aufsuchung des Glycerins genüge, dessen Anwesenheit allemal die Verfälschung durch Talg constatire. Dazu sei die Destillation, um das Acrolein nachzuweisen, zu umständlich, es genüge die Behandlung des verseiften Wachses mit Salpetersäure, wobei das Glycerin in Oxalsäure übergehe. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 143.)

Borax im Brote. Unter die Mittel, deren man sich bedient, um aus schlechtem Mehl ein Brot von gutem Ansehen zu gewinnen, gehört auch der Borax; nach Duvillé nehmen die Bäcker auf 50 Kil. Mehl 125 Grm. Borax. Um den Borax im Brote nachzuweisen, muss man eine ziemlich grosse Quantität mit Wasser ausziehen, den filtrirten Auszug durch Aufkochen mit Eiweiss klären, coliren, darauf concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren zusetzen und ruhig hinstellen. Ist Borax vorhanden, so scheiden sich Krystalle von Borsäure ab, die nun leicht durch ihre bekannten Reactionen zu erkennen sind. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 145.)

Verfälschung der Tamarinden. Ruspini macht darauf aufmerksam, dass man jetzt gar keine ganz gute Qualität von Tamarinden mehr im Handel finde; man erhalte jetzt meist röthliche mit Schalenbruchstücken vermengte und mit Gummi — der Haltbarkeit und Form der Kuchen wegen — vermischte Brote. Sehr oft geben die Tamarinden jetzt mit Wasser nicht ein schwarzes und weinartig schmeckendes, sondern ein röthliches, trübes, unangenehm sauer schmeckendes Macerat. Einmal ist dem Verf. eine schön glänzend schwarze Waare vorgekommen, welche dem Ansehen nach vorzüglich war, aber bei näherer Untersuchung sich mit thierischer Kohle verfälscht zeigte. (*J. de méd.* 1844. *p.* 146—148.)

Weisses Goldchlorürnatrium. Die zum Vergolden der Lichtbilder nach Fizeau angewendete Lösung von 1 Th. Chlorgold und 3 Th. unterschwefligsaurem Natron in Wasser (wobei man das erste in das letztere bringt, da im entgegengesetzten Falle Schwefelgold niederfällt) ist farblos. Sie enthält nach Meillet keineswegs unterschwefligsaures Gold. Dampft man sie

Digitized by Google

ab, so krystallisirt erst etwas Chlornatrium, dann überschüssiges unterschwefligsaures Natron und dazwischen feine Nadeln von Goldchlorürnatrium. Letzteres wird erst mechanisch möglichst abgesondert und aus Alkohol von 90 p. c. umkrystallisirt. Es bildet ganz weisse, feine Nadeln, wird von Eisen-, Quecksilber- und Zinn-Oxydulsalzen nicht gefällt, von Schwefelwasserstoffalkalien hellgelb; es macht auf der Haut keine Flecken und schmeckt nur sehr schwach. Es enthält 50,715 Gold, 11,788 Natrium, 37,497 Chlor; was der Formel Cl Au₂ + Na Cl entspricht. Jedenfalls wird also das Chlorgold durch das unterschwefligsaure Natron unter Bildung von Schwefelsäure reducirt. (*J. de Pharm.* 1843. *Juin p.* 447.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Pharmaceutische Versorgungsanstalt in Breslau,

Reusche Strasse No. 11.

Mehrere sehr solide Käufe für Apotheker, besonders in Schlesien oder auch in andern Gegenden, werden durch mich nachgewiesen. — Eben so habe ich mehrere sehr annehmbare Stellen für Gehülfen in den interessantesten Gegenden Schlesiens zu Termin Johannis zu besetzen, und bitte darauf reflectirende Pharmaceuten sich dieserhalb an mich zu wenden, zur Deckung meiner Unkosten erbitte ich mir bei frankirter Correspondenz sowohl von Seiten der Herren Principale, als der Herren Gehülfen 1½ Thlr. pränumerando und liquidire nichts weiter. ***J. M. Büchler,*** *Apotheker.*

Die Apparate

zur Prüfung der Pottasche, des Braunsteins und Essigs

nach Fresenius und Will

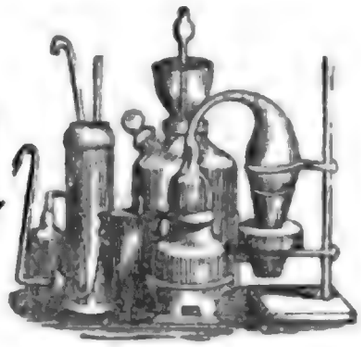
sind vollständig zu haben bei

Wenzel Batka in Prag.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



10. Juli 1844. № 30.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Beobachtungen über Verfälschungen und Verunreinigungen von Arzneimitteln u. verwandte Gegenstände, vom Apothekenrevisor Prof. Dr. Stoeckhardt. — Ueber das ätherische Oel der *Betula lenta* und das Gaultherin, von Procter. — Ueber das Atomgewicht des Zinks, von Favre. — Untersuchung mumificirten Fleisches, von Girardin u. Preisser.

KL. MITTH. Ueber einige Cyanverbindungen, von Meillet. — Englischer Calomelapparat. — Ammoniakbildung als Reagens auf Salpetersäure. — Reinigung der käuflichen Salzsäure nach Lembert. — Ueber Cyaneisenkalium als Reagens, von Levol. — Löslichkeit des Schwefelantimons in Ammoniak. — Unreines schwefels. Kali. — Guano. — Nachweisung von Schwefelsäure im Essig.

Beobachtungen über Verfälschungen und Verunreinigungen von Arzneimitteln und verwandte Gegenstände, vom Apothekenrevisor Prof. Dr. Stoeckhardt.

Die folgenden Mittheilungen enthalten nur eigne von dem Verf. während 5 Jahren bei mehr als 200 Apothekenrevisionen in Sachsen gesammelte Erfahrungen.

Acet. concentrat. Ist oft noch durch Schwefelsäure verunreinigt. Neuerdings kommt eine Sorte von concentrirtem Essig im Handel vor, die aus Holzessig dargestellt zu sein scheint; sie riecht höchst unbedeutend empyreumatisch, nimmt aber beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure sogleich eine dunkle Farbe an.

Acidum hydrocyan. Die immer noch häufig genug vorkommenden Klagen über die leichte Zersetzbarkeit dieses Präparates werden bald verschwinden, wenn man sich zur Darstellung desselben der Wackenroder'schen Methode bedient.

Acidum nitric. pur. oft schwefelsäurehaltig.

Acidum phosphoric. oft, besonders die älteren Vorräthe davon, arsenikhaltig.

Acidum sulphuric. pur. Desgleichen. Nicht selten wurde auch in derselben, wie in der daraus bereiteten *Mixtr. Sulphur. acid.* Blei angetroffen.

Acidum succinic. pur. Die ganz weisse Sorte davon hinterlässt in der Regel einen erdigen Rückstand beim Verbrennen, wohl in Folge des Reinigens derselben mit roher Thierkohle.

Aquae destillatae. Am empfehlenswerthesten möchte die Aufbewahrung derselben in Glasbouteillen sein, insbesondere für die minder gangbaren Wässer, da sie sich unstreitig in denselben ungleich länger unzersetzt erhalten, als in den üblichen grossen Gefässen bei ungehindertem Luftzutritt. Die Anfertigung von cohobirten Wässern mit Weingeist hat zwar viel Ansprechendes, die aus denselben dargestellten verdünnten Wässern gehen aber in den Standgefässen leicht in Säuerung über, zudem müsste auch zuvor durch die Aerzte entschieden werden, ob der Weingeistgehalt dieser Wässer in allen Fällen als indifferent angesehen werden könne.

Nicht selten wurde freie Schwefelsäure in destillirten Wässern angetroffen in Folge der Aufbewahrung derselben in Vitriolölkruken, obgleich man die letztern lange Zeit ausgewässert hatte. Die poröse Thonmasse hält allerdings Spuren von Schwefelsäure oft sehr lange zurück, es dürfte daher zweckmässig sein, dem Auslaugewasser etwas Pottasche oder Soda zuzusetzen.

Balsamum copaivae. Es kommt seit Kurzem ein Copaivabalsam im Handel vor, der dünnflüssiger ist als der gewöhnliche, aber einen sehr kräftigen Geruch, wie alle übrigen Eigenschaften eines guten Balsams besitzt. Zwei von verschiedenen Quellen bezogene Proben desselben hinterliessen nach dem Verdunsten der flüchtigen Theile einmal 42 p. c., das andere Mal 43,5 p. c. brüchiges gelbes Harz, die Oeldämpfe besassen in allen Stadien der Verdampfung den reinen charakteristischen Geruch des Copaiva-Oeles. Es dürfte diese Sorte daher als besonders wirksam anzusehen sein.

Baryta muriatica wurde mehrere Male mit schwefelsaurem Kali gemengt angetroffen.

Bismuth. subnitric. praecipit. war oft chlor- und arsenhaltig. Die letztere Verunreinigung lässt sich am leichtesten durch einen kleinen Marsh'schen Apparat (gebildet aus einem nönnchenförmigen Unzenglas und einer Spritzglasröhre) entdecken.

Carbo Carnis war oft sehr reich an Knochenasche und zu stark gebrannt.

Cerussa enthielt oft, wie die daraus dargestellten Präparate, schwefelsaures Bleioxyd und Schwerspath.

Chinium sulphuric. In ältern Vorräthen davon wurde mehrere Male Salicin angetroffen.

Extracta spirituosa. Man pflegt oft bei den narkotischen auf die bekannte Weise mit Weingeist dargestellten Extracten die schön grüne Farbe als ein Symbol ihrer Güte zu betrachten; dessen ungeachtet haben den Verf. eigne Wahrnehmungen, wie Erfahrungen glaubwürdiger Praktiker gelehrt, dass bei gleich sorgfältiger Darstellung doch die Farbe dieser Extracte oft ausserordentlich (vom schönsten Grün bis zum reinen Braun) variirt. Die Ursache dieser Farbenverschiedenheit ist noch nicht mit Sicherheit eruirt und es würde

Digitized by Google

daher von allgemeinem Interesse sein, wenn man da, wo sich umfängliche Gelegenheit zur Bereitung derartiger Extracte darbietet, auf die Lösung dieser Frage und namentlich auf die Ermittelung des Einflusses, welchen das Alter des Krautes und die Jahreszeit, in der es gesammelt wird, die Stärke des Weingeistes, die Mengen der in Arbeit genommenen Materialien, mithin die längere oder kürzere Verdampfungszeit u. s. w. auf die Farbe der Extracte ausüben, Bedacht nehmen wollte. Bis auf Weiteres kann daher die Farbe dieser Extracte allein weder für, noch gegen die Güte derselben zeugen.

Ferrum oxydat. hydric. war oft oxydulhaltig und daher schwarz. Es wird so oft Klage geführt über die leichte Zersetzbarkeit dieses Präparates, und doch gehört es zu den unveränderlichsten Eisenverbindungen, wie man an den Lehm-, Ocker- und Brauneisenstein-Lagern im Grossen sehen kann. Die Ursache der dennoch beobachteten Veränderlichkeit ist in der unvollständigen Oxydation und dem ungenauen Auswaschen zu suchen, wie in der Anwesenheit von organischen Stoffen, die in Gestalt von Papier- oder Leinwandfasern oder von Kork oder durch das Wasser unter das Eisenoxydhydrat gelangen können. Dass diese Veranlassung zu Fäulniss und somit zur Bildung von Eisenoxydul oder Schwefeleisen geben können, bedarf keines genauern Nachweises. Die Angabe, dass durchs Gefrieren die braune Farbe in eine schwarze übergehe, wurde nur bei dem oxydulhaltigen Präparate bestätigt gefunden; vollkommen oxydirtes, in Wasser suspendirtes Eisen wurde selbst bei wiederholtem Gefrieren der Masse nicht verändert.

Ferrum oxydulat nigr. Dass dieses Präparat oft ausserordentliche Mengen von Kohle enthält, kann bei der unvollständigen Vorschrift, nach der es zufolge der sächsischen und preussischen Pharmakopöe, zu bereiten ist, nicht Wunder nehmen. Jedenfalls würde es zweckmässig sein, wenn man der Lembry'schen oder Wöhler'schen Methode nicht den Vorzug einräumen will, mindestens die Menge des anzuwendenden Oeles, statt durch q. l. durch eine bestimmte Zahl auszudrücken, obwohl eine vollständige Gleichförmigkeit auch dadurch noch nicht erreicht werden kann.

Ferrum pulveratum. Bis vor Kurzem war ein Eisenpulver sehr verbreitet, welches zum grössten Theile aus Hammerschlag bestand und zu sehr billigem Preise verkauft wurde; es besass keinen Metallglanz und seine Farbe war ungleich dunkler, als die des Pulvers aus Stabeisen, das jetzt wieder sehr schön, zuweilen nur ungenau gebeutelt im Handel anzutreffen ist.

Folia Conii maculati kommen immer noch hier und da mit Blättern von Chaerophyllumarten gemengt vor, obgleich die letzteren durch ihre Behaarung so leicht von den ersteren unterschieden werden können.

Folia Digitalis purp. In dem letzverflossenen Jahre kamen nicht selten Fingerhutblätter vor, welche eine auffallend helle gelbgrüne Farbe besassen und ihre Behaarung wie die vorstehenden Nerven und netzförmigen groben Adern zuweilen so vollständig verloren

Digitized by Google

hatten, dass sie kaum noch an die so deutlich charakterisirte *Herba digitalis* erinnerten. Die naheliegende Vermuthung einer Verwechslung konnte deswegen nicht Platz greifen, weil sich genaue Uebergangsformen nachweisen liessen, ja einzelne Blätter angetroffen wurden, welche nur an einzelnen Stellen die gedachte Metamorphose erlitten hatten. Der Grund dieser auffallenden Ausartung dürfte wohl in der nassen Beschaffenheit des vorigen Sommers zu suchen sein; dass aber solche Blätter nicht zum arzneilichen Gebrauche tauglich sein können, bedarf wohl keiner besondern Erwähnung.

Folia Marrubii. Statt derselben wurden mehrere Male die grösseren, sitzenden, geschmack- und geruchlosen Blätter der *Stachys germanica* angetroffen.

Fol. Menthae crisp. und *pip.* Statt der blossen Blätter wird jetzt häufig die ganze Pflanze mit dem Stengel, den man nur einige Male durchgeschnitten hat, in den Handel gebracht, eine Ungehörigkeit, die bald beseitigt werden könnte, wenn die Apotheker eine derartige Waare nicht acceptirten. Bei der bekannten Neigung der Mentha-Arten zur Ausartung und zur Bildung von Mischlingsformen, wenn sie mehrere Jahre nahe beisammen und auf einem und demselben Boden gebaut werden, wie bei der Verschiedenheit der Anforderungen, welche durch die Pharmakopöen gemacht werden (so ist z. B. Krausemünze in Sachsen von *Mentha crispa L.*, also einer Abart von *M. aquatica*, in Preussen auch von *M. crispata Schr.*, also einer Abart von *M. viridis*, in Süddeutschland von *M. crispa Geig.*, also einer Abart von *M. sylvestris* zu sammeln), kann es nicht Wunder nehmen, dass die Vorräthe in den Officinen sehr variiren. Unter diesen Umständen müssen allerdings die botanischen Kriterien zurücktreten und vielmehr die physikalischen Kennzeichen, Geruch u. Geschmack, als maassgebend betrachtet werden. Unter der Krausemünze wurde am häufigsten eine Varietät mit weissfilzigen Blättern, unter der Pfeffermünze aber *Mentha viridis* angetroffen.

Folia Sennae. Nach der sächs. Pharmakopöe sind nicht nur die Alexandrinischen Sennesblätter, sondern auch die ostindischen, ja selbst die Tripolitanischen als officinelle zu betrachten. Da die indischen immer ungleich reiner und gleichförmiger im Handel vorkommen, als die Alexandrinischen, ausserdem aber einen bei weitem niedrigern Preis haben, so dürfte es wohl der Mühe werth sein, durch eine längere Reihe von vergleichenden Untersuchungen mit Bestimmtheit zu ermitteln, ob sie wirklich, wie man gewöhnlich annimmt, den Alexandrinischen Blättern an Wirksamkeit nachstehen. Dem Verf. ist von mehrern ausgezeichneten praktischen Aerzten versichert worden, dass sie einen Unterschied in dieser Beziehung nicht haben auffinden können.

Hydrarg. ammon. mur. Das nach der sächs. Pharmakopöe bereitete Präparat verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und enthält ungefähr 10 p. c. Quecksilber mehr, als das nach der preuss. Pharmakopöe dargestellte; hier und da wurde aber auch das schmelzbare schwächere Präparat angetroffen, da man es für identisch mit dem erstern hielt. Wenn dessen ungeachtet eine Verschiedenheit

Digitized by Google

bezüglich der medicinischen Wirkung dieser beiden Arzneimittel noch nicht bemerkt worden ist, so dürfte diess wohl nur dem Umstande zuzuschreiben sein, dass sie vorzugsweise nur äusserlich angewendet werden.

Kali carbon. crud. wurde kürzlich von einem Fabrikanten zur Untersuchung übergeben, welches 35 p. c. schwefelsaures Kali enthielt.

Kali hydrojodicum enthielt häufig jodsaures und kohlensaures Kali.

Magnesia carbonica war zuweilen kalkhaltig.

Morphium aceticum. Die sächs. Pharmakopöe verlangt dieses Salz zwar in krystallisirter Form, da dasselbe aber so ausserordentlich schwer zum Krystallisiren zu bringen ist, so dürfte wohl von dieser Forderung abzusehen sein, wenn anders das Präparat nur rein ist. Die ganz weisse Sorte hinterlässt immer, und zwar oft nicht unbedeutende Mengen von Knochenerde beim Verbrennen, die gelblich gefärbte Sorte dagegen verbrennt meistens ohne irgend einen Rückstand. Nach den Mittheilungen von Merck in Darmstadt nimmt das essigsaure Morphium bei längerer Aufbewahrung eine gelbliche Farbe an, wenn es nicht zuvor mit Knochenkohle (gereinigte Knochenkohle soll nur äusserst schwach wirken) behandelt wurde, und es ist demnach diese Behandlung nicht zu umgehen, wenn man ein weissbleibendes Präparat haben will. Ist hierbei aber die Aufnahme von Knochenerde nicht zu vermeiden, so verdient das minder weisse Salz unbedingt den Vorzug vor dem erstern, denn organische Verbindungen, welche in so kleinen Dosen als Arzneimittel angewendet werden, wie die Alkaloide, müssen absolut frei von unorganischen Beimengungen sein.

Moschus. Dass der als Moschus *ex vesicis* gekaufte Moschus nicht in der Receptur angewendet werden dürfe, ist zwar eine alte und bekannte Regel, dessen ungeachtet kommen immer noch hin und wieder Contraventionen gegen dieselbe vor. Es möchte daher nicht überflüssig sein, abermals auf die geringere, schon aus dem schwächeren und fremdartigen Geruch abzunehmende Wirksamkeit dieses Mittels und darauf hinzuweisen, dass in dem vorliegenden Falle die Berufung auf eine sichere und reelle Bezugsquelle nichts helfen könne, da er bereits durch mehrere Hände gehen musste, ehe er zu der letzteren gelangte.

Myrrha. Nicht nur in den geringeren Sorten, sondern selbst in der *Myrrha electa* sind oft namhafte Beimengungen von Senegalgummi anzutreffen, die man oberflächlich mit Myrrhenauflösung überzogen hat.

Olea aetherea. Am häufigsten verfälscht oder durchs Alter unwirksam geworden kommen vor *Ol. Absinth.*, *Ol. Aurant flor.*, *Ol. Chamomill.*, *Ol. Petrosel.*, *Ol. Sabinae* und *Ol. Valerian.* Die grüne Farbe des *Ol. Cajeput.*, besonders die blaugrüne, rührte in den meisten Fällen von Kupfer her, welches auf die leichteste Weise durch Schütteln mit einer Lösung von Kaliumeisencyanür ent-

Digitized by

deckt und entfernt werden kann. Das grasgrün gefärbte Oel war gewöhnlich frei von Kupfer.

Opium. Gewiss wäre es sehr zu wünschen, dass die Pharmakopöen die Opiumsorte genau bezeichneten, welche, als die alleinige officinelle, in den Apotheken vorräthig gehalten werden soll. Die in der preuss. Pharmakopöe enthaltene Beschreibung passt auf das Smyrnaische Opium, aber es ist nicht bestimmt ausgesprochen, dass nur dieses zum arzneilichen Gebrauche anzuwenden sei. Die in der sächs. Pharmakopöe angegebene Beschreibung bezieht sich eben sowohl auf das Smyrnaische, als auf das egyptische Opium, und es ist daher ganz natürlich, dass man bald die eine, bald die andere Sorte, oft wohl beide zugleich in den Apotheken antrifft. So widersprechend die Resultate der zahlreichen Opiumuntersuchungen sind, so geht doch aus den zuverlässigsten derselben mit Sicherheit hervor, dass das Smyrnaische oder levantische im Allgemeinen den Vorzug vor dem egyptischen verdiene. Zu einem gleichen Schlusse gelangte der Apotheker Müller in Schneeberg durch die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung von 10 Opiumsorten, über welche derselbe in einer der letzten Generalversammlungen des erzgebirgischen Apothekervereins berichtete. Da diese Ergebnisse noch nicht veröffentlicht wurden, so mögen sie hier eine Stelle finden. Die Untersuchung beschränkte sich auf die Ermittlung des Morphiumgehaltes und wurde nach der bekannten Duflos'schen Methode mit doppeltkohlensaurem Kali, welche sich zu Versuchen im Kleinen vorzüglich eignet, ausgeführt.

I. Smyrnaisches Opium.

a) In rundlichen etwas flach gedrückten Stücken von ungefähr 3/4 Pf. Schwere, mit vielen von der Epidermis der Mohnköpfe herrührenden Häuten, lieferte 7,7 p. c. Morphium.

b) Dem vorigen sehr ähnlich, lieferte 10,4 p. c. Morphium.

c) In grösseren mehr kugelförmigen Stücken, lieferte 10 p. c. Morphium.

d) Von dunklerer Farbe und minder kräftigem Geruch, lieferte 9,5 p. c. Morphium.

e) Desgleichen trockner, mit wenigen Häuten, in der Mitte etwas schimmlig, aber sehr kräftig riechend, lieferte 10 p. c. Morphium.

f) Von sehr heller Farbe mit vielen Häuten und Rumexkapseln, lieferte 11 p. c. Morphium.

g) In vierseitigen länglichen Stücken, leberbraun, stark glänzend, ohne Häute, aber mit vielen Rumexkapseln, lieferte 9,5 p. c. Morphium.

II. Egyptisches Opium.

h) In kleinen runden Broten, circa à 6 Unzen, von dunkelbrauner, fast wie verbrannt scheinender Farbe, ungleichem fast blättrigem Bruch und sehr schwachem Geruch, lieferte 3,12 p. c. Morphium.

i) In kleineren Broten von stärkerem und reinerem Geruch, hellerer Farbe und gleichartigem Bruch, schwach glänzend, lieferte 4,5 p. c. Morphium.

Digitized by Google

Bei einer dritten sehr dunkelfarbigen Sorte war der Morphiumgehalt noch geringer.

Am zweckmässigsten dürfte es daher sein, wenn man nur das hellere, thränige und immer kräftiger riechende Smyrnaische Opium als das officinelle betrachtete.

Rad. Hellebori nigr. Die ältern Vorräthe davon bestanden meist nur aus den Wurzeln des *Helleborus viridis* und der *Actaea spicata*, seit einigen Jahren aber prädominirt die ächte hellere und leicht zerbrechliche Wurzel wieder im Handel.

Rad. Rhei. Seit einigen Jahren findet man unter dieser Drogue nicht selten Stücke von französischer und englischer Rhabarber, ja St. hat Vorräthe von letzterer angetroffen, die man *bona fide* als ächte Rhabarber gekauft hatte. In der That kommt diese auch zuweilen der ächten im Ansehen so nahe, dass sie bei oberflächlicher Betrachtung wohl für solche gehalten werden kann; bei näherer Prüfung aber lässt sie sich durch die blässere Farbe, die grössere Leichtigkeit, durch das punktirte Ansehen und die an der Peripherie parallel liegenden Streifen, insbesondere aber durch den schwachen, oft kaum zu bemerkenden Geruch und den schleimigen faden Geschmack sicher von der ächten unterscheiden. Die französische Rhabarber kommt in dünnern cylindrischen, zart gestreiften Stücken vor, die grössern Stücke sind gewöhnlich hohl, beim Reiben nehmen dieselben eine röthliche Farbe an, der Geruch ist kaum rhabarberähnlich, der Geschmack aber zusammenziehend, Kennzeichen, die diese Sorte hinlänglich charakterisiren. Das Pulver von beiden unächten Rhabarbersorten ist blasser gelb, bei der französischen fast chamoisfarben, und nach Geruch und Geschmack mit dem Pulver der ächten Rhabarber gar nicht zu vergleichen, es färbt auch den Speichel ungleich schwächer gelb, als das letztere.

Rad. Sarsaparill. Ob die Sarsaparillsorten mit dicker mehliger Rinde, z. B. die Honduras-, Lissaboner etc. Sorten in medicinischer Hinsicht den Vorzug verdienen, oder aber die Sorten mit dünner Rinde, z. B. die Veracruz-, Lima- etc. Sorten, darüber herrscht leider noch immer Ungewissheit, es wäre aber sehr zu wünschen, dass durch directe Versuche der Werth dieser verschiedenen Wurzeln als Arzneimittel festgestellt werde. Man hält zwar im Allgemeinen einem alten Herkommen gemäss Wurzeln mit mehliger Rinde für die kräftigsten, und die neuern Versuche von Martius scheinen diese Annahme zu bestätigen, indessen fehlt es auch nicht an Momenten, welche für die gegentheilige Ansicht sprechen, und selbst die durch Marquart jüngst veröffentlichte chemische Prüfung scheint diese Ansicht zu unterstützen.

Resina Jalapp. Kommt überaus häufig verfälscht vor, am gewöhnlichsten wohl mit dem aus den sogenannten Jalappenstengeln ausgezogenen Harze. Sehr oft tritt ein angeblich aus oder über Hamburg kommendes gelbbraunes Harz auf, zuweilen aber auch ein fast schwarzes; beide sind schwerer zerbrechlich, als das ächte Jalappenharz, und lösen sich vollständig in Terpenthinöl. Präparate solcher

Art sollten immer von dem Apotheker selbst bereitet, nie aber auf dem Wege des Handels angeschafft werden.

Spiritus formicarum war zuweilen ein, brenzliches Ammoniak enthaltendes und daher basisch, statt sauer reagirendes Kunstproduct.

Sulph. praecipitat. hinterliess beim Verbrennen auf einem Glimmerblättchen in der Regel einen erdigen Rückstand (Gyps und Eisenoxyd).

Sulph. stibiat. aur. et rub. Auf die Nothwendigkeit, diese Präparate gegen den Einfluss des Lichts zu schützen, ist neuerdings zu wiederholten Malen aufmerksam gemacht worden; auch St. hat die durch die Umwandlung der rothen Farbe in eine weisse so leicht wahrzunehmende Zersetzung dieser Verbindungen durch das Licht oft zu bemerken Gelegenheit gehabt.

Succus Sambuci enthielt zuweilen eingemengtes Pulver von gerösteter Cichorienwurzel.

Strychninum nitr. Das krystallisirte hinterliess fast nie, das pulverförmige aber fast immer einen Rückstand beim Verbrennen. Einen Gehalt an Brucin besassen vorzugsweisse nur die ältern Vorräthe. Da man in der neueren Zeit in manchen Gegenden, z. B. in dem obern Erzgebirge, angefangen hat, dieses Präparat und mit sehr gutem Erfolge zur Tödtung der Füchse anzuwenden (man reibt es in ein Stück Fleisch ein, das man in die Nähe des Fuchsbaues legt), so liegt die Befürchtung nahe, dass es häufiger als bisher, auch zu anderweiten Toxicationen Veranlassung geben könne, eine Befürchtung, die nothwendigerweise zur grössten Vorsicht und zu geschärfter medicinalpolizeilicher Beaufsichtigung auffordern muss. Dem Vernehmen nach soll sogar in der neuesten Zeit ein Bittersalz im Handel vorkommen (wahrscheinlich klein krystallisirtes Glaubersalz), welches seine Bitterkeit einem Gehalte an Strychnin verdankt. Durch die treffliche von E. Marchand jüngst bekannt gemachte Methode ist man in den Stand gesetzt, eine derartige Verfälschung leicht zu entdecken. So viel einige flüchtige Versuche gezeigt haben, dürfte dieses Verfahren auch zur Prüfung der officinellen Präparate von Krähenaugen angewendet werden können.

Zincum oxydat. alb., sehr oft kohlensäurehaltig, theils in Folge von unvollständiger Ausglühung, theils aber in Folge von anhängenden kohlensauren Alkalien. Bis vor Kurzem wurde von einer renommirten chemischen Fabrik das auf nassem Wege bereitete Präparat ungeglüht in den Handel gebracht, es besass dieses zwar eine blendend weisse Farbe, konnte aber doch unmöglich die Stelle des officinellen Zinkoxyds vertreten. Das auf trocknem Wege bereitete Oxyd wurde einige Male antimonhaltig angetroffen. (*Arch. d. Pharm. XXXVIII. p.* 12—27.)

Digitized by Google

Ueber das ätherische Oel der *Betula lenta* und das Gaultherin, von Procter.

Der Verf. hat gefunden, dass das ätherische Oel, welches man durch Destillation der in Nordamerika häufigen *Betula lenta* (*sweet birch*, *black birch*, *cherry birch*, *mountain mahogany*) mit Wasser erhält, und dem die Theile dieses Baumes ihren angenehmen, dem Gaultheriaöle gleichenden Geruch verdanken, identisch ist mit dem Oele der Gaultheria; dass aber die Rinde diesen Geruch nur in Berührung mit Wasser entwickelt, indem sie ursprünglich nur einen geruchlosen Körper, das Gaultherin, enthält, welcher durch die Reaction einer andern gleichzeitig vorhandnen (der Synaptase oder dem Emulsin analogen) Substanz bei Gegenwart von Wasser in das ätherische Oel übergeht, ganz wie sich auch Bittermandelöl und Senföl bilden*. Durch die Einwirkung von Barytwasser giebt dieses Gaultherin eine neue Säure, die Gaultherinsäure. Elementaranalysen hat der Verf. leider nicht angestellt.

Oel der *Betula lenta*. Das Oel schmeckt und riecht wie Gaultheriaöl, hat ein spec. Gew. = 1,173, wird an der Luft roth, entfärbt sich aber durch Destillation; löst sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; färbt Eisenoxydsalze purpurroth. Giebt mit Kalilauge, Natron, Baryt, Bleioxyd unmittelbar krystallinische Verbindungen, welche bei Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure das unveränderte Oel wiedergeben; giebt, mit Kaliüberschuss erhitzt, Salicylsäure; löst sich in Ammoniak langsam auf und die Lösung setzt Krystalle von Salicylamid ab. Mit Chlor und Brom erhält man unter Entwicklung der entsprechenden Wasserstoffsäure krystallinische Producte. Die in vierseitigen Prismen krystallisirende Chlorverbindung giebt bei Destillation mit Jodkalium, Cyankalium und Schwefelkalium entsprechende Verbindungen. Die Schwefelverbindung ist ein gelbes, beim Stehen krystallisirendes, übelriechendes Oel. Heisse Salpetersäure giebt mit dem Oel ein krystallisirbares Product von sauren Eigenschaften, dessen Verbindungen mit Basen in der Hitze detoniren. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt die Bildung von Salicylsäure.

Gaultherin. Behandelt man die pulverisirte getrocknete Rinde mit kaltem Alkohol von 95° p. c., so giebt der erschöpfte Rückstand bei Behandlung mit Wasser keinen Geruch mehr. Dampft man aber die Tinctur ab und mischt einen Theil des Extracts mit der erschöpften Rinde, so tritt der Geruch augenblicklich auf und durch Destillation erhält man ein Product, welches Eisenoxydsalze röthet.

Wird das alkoholische Extract mit Wasser ausgezogen, aus dem filtrirten wässrigen Auszuge Gerbsäure, Zucker und Farbstoff durch Digestion mit Bleioxydhydrat entfernt, die filtrirte fast farblose Flüs-

* In der Gaultheria scheint aber das Oel schon fertig vorhanden zu sein, da sie ihren Geruch mit der Zeit verliert, ohne dass man ihn durch Behandlung mit Wasser wieder beleben könnte.

Digitized by Google

sigkeit verdampft, der gummige Rückstand mit Alkohol von 97 p. c. ausgezogen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man eine syrupsartige Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Aether zieht aus derselben nichts aus. Diese Flüssigkeit, welche offenbar das Gaultherin in Verbindung mit einem die Krystallisation verhindernden Körper enthält, ist geruchlos, von leicht bitterm Geschmacke; sie kann durch Verdunstung als gummiartige trockne Masse erhalten werden. Bei 300° F. zersetzt sich das Gaultherin noch nicht, bei 400° wird es ganz schwarz; es ist brennbar mit reichlichem kohligem Rückstande. Bei trockner Destillation giebt es ein gelbes Oel, welches sich wie Gaultheriaöl, verunreinigt durch ein brenzliches Product, verhält, während Kohle zurückbleibt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Gaultherin mit rother Farbe und unter Entwicklung des Geruchs nach Gaultheriaöl. Durch Destillation mit verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure wird ebenfalls Gaultheriaöl gebildet. Löst man aber Gaultherin in verdünnter Salpetersäure und destillirt, so erhält man statt des Oels in der Vorlage gelbe, in Alkohol lösliche Nadeln, wahrscheinlich durch Einwirkung der Salpetersäuredämpfe auf die Oeldämpfe entstanden. Rauchende Salpetersäure giebt eine gelbe Lösung, aus welcher Wasser gelbliche Krystalle abscheidet. Ammoniak wirkt kaum auf das Gaultherin ein; durch Kochen mit Bleioxydhydrat entsteht eine geringe Menge einer Bleiverbindung, die aber kein Gaultherin mehr enthält. Fällt man eine ammoniakalisch gemachte Lösung von Gaultherin mit basisch essigsaurem Blei, so erhält man eine Bleiverbindung, aus welcher sich durch Behandlung mit Schwefelsäure kein Oel erhalten lässt, die also auch kein unzersetztes Gaultherin enthält. Wahrscheinlich bildet sich hierbei dieselbe Säure, welche bei Behandlung des Gaultherin mit fixen Alkalien und Erden entsteht. Man erhält diese Gaultherinsäure am besten, wenn man Gaultherin mit Barytwasser kocht, dann durch Kohlensäure den Barytüberschuss entfernt, filtrirt und das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure vorsichtig zersetzt. Die vom schwefels. Baryt abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Verdunsten eine gummiartige Masse. Kocht man diese mit kohlens. Bleioxyd, filtrirt und zersetzt das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, so erhält man dann beim Verdunsten die Säure als farblose, krystallinische, saure, in Wasser u. Alkohol leicht, in Aether weniger lösliche Masse, welche mit Basen unkrystallisirbare Salze giebt und bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Gaultheriaöl liefert.

Die in der durch Alkohol erschöpften Rinde enthaltne, dem Emulsin analoge Substanz konnte vom Verfasser nicht isolirt werden; sie ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Durch Erhitzung auf 100° und durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge verliert sie das Vermögen, aus dem Gaultherin Oel zu bilden. (*Americ. Journ. of Pharmacy* 1844. *January.*)

Digitized by Google

Ueber das Atomgewicht des Zinks, von Favre.

Jaquelain hat bekanntlich für Zink 414 gefunden, während die Theorie der Multipla 412,5 fordert. Diess veranlasste den Verf. zu neuen Versuchen. Er suchte das Atomgewicht des Zinks einmal durch Analyse des oxals. Zinkoxyds, zweitens aber durch die von einer gewognen Menge Zink zersetzte Wassermenge zu bestimmen.

Analyse des oxalsauren Zinkoxyds. Das angewendete Salz wurde bereitet durch Auflösung reinen (nach Jaquelain gereinigten) Zinks in reiner Schwefelsäure und Eintragen der kochenden Lösung in eine ebenfalls kochende Lösung von reiner Oxalsäure. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis alle freie Oxalsäure fort war. Es war dann völlig rein. Bei Darstellung des Salzes aus schwefels. Zink und oxals. Ammoniak ist es kaum möglich, durch Auswaschen jede Spur von schwefelsaurem Zink zu entfernen.

Die Analyse des Salzes geschah durch Erhitzung, Bestimmung des Rückstandes von Zinkoxyd einerseits und der gebildeten Kohlensäure andererseits. Es wurde zu diesem Ende in ein dünnes, etwa 1 Decim. langes Rohr von unschmelzbarem Glase gebracht, dessen beide Enden ausgezogen, mit Amianthfäden zu Verhinderung mechanischen Ueberreissens von Wasser verstopft, und einerseits mit dem Luftzuführungs-, andererseits mit dem Verbrennungs- und Condensationsapparate verbunden waren. Letztere bestanden aus einem langen mit Kupferoxyd gefüllten und wie zur Elementaranalyse vorgerichteten Verbrennungsrohre, auf welches erst eine Reihe abgekühlter Röhren mit Schwefelsäure und dann die theils mit flüssigem, theils mit festem Kali gefüllten Kaliapparate folgten. Auf der andern Seite wurde durch eine Flasche mit Schwefelsäure und zwei Kaliröhren die Verbindung mit einer grossen Flasche hergestellt, deren Luft man durch Einfüllen von Wasser in den Apparat treiben konnte. Man erhitzte zuerst das Kupferoxyd zum Glühen und darauf das oxalsaure Zink, wobei der Luftstrom u. die Zersetzung möglichst gemässigt wurde; man begann dabei erst mit einer Erhitzung des ganzen Rohres, welche nur zu Austreibung des Wassers hinreichte, und erhitzte darauf erst, von dem nach der Verbrennugsröhre zu liegenden Ende anfangend, und zwar von oben, stellenweise fortschreitend bis zu Zersetzung des Salzes. Hatte diese einmal begonnen, so wurde der Luftstrom unterbrochen und erst nach vollendeter Zersetzung wieder hergestellt und unter steter Erhitzung noch 1½ Stunden fortgesetzt. Dann wurden die Wägungen vorgenommen. Der Verf. überzeugte sich, dass hierbei das Salz vollständig zersetzt, aber kein Zink reducirt wird, und dass auch sonst der Apparat den an vollständige Sammlung der Kohlensäure und an Trocknung der Luft und der Kohlensäure zu stellenden Anforderungen entspricht. In 4 Versuchen erhielt der Verf. folgende Resultate:

Kohlensäure*	8,365	7,883	3,918	5,588
Zinkoxyd	7,796	7,342	3,657	5,206
Atomgew. des Zinkoxyds	512,58	512,25	513,36	512,45

Also im Mittel 512,66, woraus für Zink 412,66, was sich von 412,5 nur wenig entfernt.

Bestimmung des zersetzten Wassers. Der Verf. löste eine bestimmte Menge reinen Zinks in Schwefelsäure auf, verbrannte das entwickelte Wasserstoffgas und wog das gebildete Wasser. Das nach JAQUELAIN gereinigte Zink enthält immer noch etwas Blei, welches beim Auflösen zurückbleibt und abgezogen werden muss; dieses Zink wird sehr schwer von Schwefelsäure angegriffen, aber es löst sich leicht auf, wenn man es in ein Platinschälchen legt. Dabei wird übrigens durch die galvanische Thätigkeit keine Spur von Wasserstoffgas ohne entsprechende Oxydation von Zink entwickelt, wie sich der Verf. noch besonders überzeugte. — Der angewendete Apparat bestand auch zuerst aus einer Flasche, deren Luft man durch den Apparat treiben konnte, darauf folgten einige Kaliröhren, ein mit reducirtem Kupfer erfülltes erhitztes Rohr, um die Luft ihres Sauerstoffs zu berauben, darauf eine dreifach tubulirte Flasche, in welcher die Auflösung des Zinks vor sich ging (die mittlere Tubulatur diente zum Eingiessen der Schwefelsäure und als Sicherheitsrohr). Hierauf folgte die nöthige Schwefelsäure und Kaliapparate, dann das mit Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsrohr, diesem ein kleiner kalt gehaltner Ballon und endlich eine Reihe von Kaliröhren. Man brachte nun zuerst in die tubulirte Flasche die Platinschiffchen mit dem Zink und reines Wasser, stellte den Apparat zusammen, erhitzte das Verbrennungsrohr in einem steten Luftstrome, bis es völlig trocken war, liess ¼ Stunde lang Stickstoff durch den Apparat streichen, und fing nun mit dem Schwefelsäurezusatze zum Zink an. So lange die Wasserstoffentwicklung dauerte, wurde der Luftstrom unterbrochen, nach völliger Auflösung des Zinks aber wieder hergestellt und 2 Stunden fortgesetzt; dann die Wägungen ausgeführt. Die Apparate müssen ganz luftdicht schliessen, wenn kein Wasserstoffgas verloren gehen soll. Die Wasserstoffentwicklung muss langsam geleitet und die Condensationsapparate gut kalt gehalten werden. Die Resultate dreier Versuche waren folgende, wobei das Aequivalent des Wassers = 112,5 genommen wird.

Angewendetes Zink	25,389	30,369	31,776
Gebildetes Wasser	6,928	8,297	8,671
Atomgewicht des Zinks	412,277	411,777	412,426

Also im Mittel 412,16. Aus den Analysen des oxalsauren Zinkoxyds ergab sich im Mittel 412,66. Es kann sonach mit Sicherheit das Atomgew. des Zinks zu 412,5 angenommen werden. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. X. p.* 163—174.)

* Atomgewicht 275.

Digitized by Google

Untersuchung mumificirten Fleisches, von Girardin und Preisser.

Das untersuchte Product rührte von den in der Kirche Saint-Pierre zu Caen beigesetzten Leichen her, es war der feste Rückstand von der Fäulniss der Weichtheile; eine poröse und zerreibliche, röthlich-schwarze, mit graulich-weissen Theilchen von kohlens. und phosphors. Kalk gemengte Substanz, welche nur sehr schwer unter ammoniakalischem Geruch verbrannte und dabei 39 p. c. Asche zurückliess (deren Bleigehalt sich vom Sarge herschreibt). Kochendes Wasser zieht aus der Substanz 2,72 p. c. aus, welche aus kohlens. Kali, Chlorkalium u. Chlornatrium, schwefels. Kali, phosphors. Natron, einem Ammoniaksalze und Spuren einer durch Säuren in braunrothen Flocken fällbaren Substanz bestehen. — Alkoholhaltiger Aether zieht 12,71 p. c. aus, bestehend aus einer ammoniakalischen Seife und einem in Alkalien unlöslichen harzartigen Körper. — Salpetersäure färbt sich in Berührung mit der Substanz rasch dunkelroth. — Schwache kochende Kalilauge löst bis 35,17 p. c. unter Ammoniakgeruch mit brauner Farbe auf. Die Lösung giebt mit Säuren einen leichten, voluminösen, rothbraunen, krystallinischen, nach gehöriger Reinigung durch Alkohol und Wasser dem Azulmin Boullay's sehr ähnlichen und in der That auch wie dieses 50,23 C, 1,68 H, 47,90 N enthaltenden Niederschlag.

Quantitativ enthielt also das mumificirte Fleisch: 10,4 Wasser; 35,17 Azulmin; 0,72 azulmins. Ammoniak, kohlens. Kali, Chlorkalium, Chlornatrium, schwefels. Kali, phosphors. Natron; 12,71 Ammoniakseife und harzige Substanz; 39,0 phosphors. Kalk, kohlens. Kalk, kohlens. Blei, Kieselerde und Sand. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. IX.* 1843. *Nov. p.* 376—378.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber einige Cyanverbindungen, von Meillet. Cyanplatinkalium wird am besten erhalten, wenn man in eine concentrirte Lösung von Cyankalium eine concentrirte Chlorgoldlösung so lange giesst, bis der anfangs entstehende Niederschlag unter Aufbrausen und Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak sich wieder aufgelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt dann das Salz in Nadeln, welche im reflectirten Lichte blau, taubenhälsig angelaufen, im durchgehenden Lichte gelb erscheinen. Cyankupferkalium krystallisirt leicht in weissen Nadeln, wenn man Kupfercyanür oder kohlens. Kupfer in Cyankalium auflöst und abdampft. Cyankupferbaryum: Uebergiesst man Barythydrat mit Blausäure und setzt dann kohlensaures Kupferoxyd zu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv carminroth; beim Abdampfen entfärbt sie sich wieder und man erhält farblose Krystalle des Doppelsalzes. Die Färbung rührt nach dem Verf. von Murexid her; zuweilen erhält man noch zufällig einige grüne goldglänzende Krystalle. Versetzt man die rothe Lösung

mit einer verdünnten Säure, so entwickelt sich Blausäure und purpursaures Kupferoxyd fällt als dunkelviolettes Pulver nieder. Behandelt man die rothe Lösung mit schwefels. Natron, so fällt aller Baryt nieder, beim Abdampfen krystallisirt purpurs. Natron in rothen blumenkohlartigen Massen und Cyankupfernatrium in Nadeln. Cyansilberkalium, durch Auflösung von Cyansilber in Cyankalium, krystallisirt leicht in vierseitigen Tafeln. Löst man Cyansilber in Cyanbaryum auf und fällt das Baryum durch Schwefelsäure, so erhält man durch Abdampfen die gelbe, ziemlich beständige, nach Blausäure riechende Silbercyanwasserstoffsäure. Cyanquecksilberkalium wird wie die vorigen in kleinen weissen Krystallkörnern erhalten. (*Journ. de Pharm.* 1843. *Juin p.* 443—446.)

Englischer Calomelapparat. Der englische Calomel zeichnet sich bekanntlich durch vorzüglich feine Zertheilung aus. Soubeiran hat schon bemerkt, dass es, um diess zu erreichen, darauf ankomme, bei der Sublimation den Calomel sich in hinreichend weiten Räumen absetzen zu lassen und die Theilchen möglichst lange suspendirt zu erhalten. Die englischen Apparate bestehen nach Calvert aus einem 75 Centim. langen und 30 Centim. weiten eisernen, an einem Ende mit einer Eintragsthür versehenen Cylinder, welcher durch einen 15 Centim. langen und weiten Hals mit einer 2 M. hohen und 1⅓ M. weiten vierseitigen, aus Backstein gemauerten und innen mit glatten Kalksteinplatten ausgelegten Kammer verbunden ist. Der Boden der Kammer ist etwas geneigt und in einer Seitenwand befindet sich eine Austragsthür. Der eiserne Cylinder liegt mitten in der Feuerung; er wird entweder mit Calomel, dem man etwas Sublimat zusetzt, um kleine Chlorverluste auszugleichen, oder noch besser gleich mit den Ingredienzien gefüllt, aus denen sich durch doppelte Zersetzung Calomel entwickelt. (*J. de Pharm.* 1843. *Fevr. p.* 121—123.)

Ammoniakbildung als Reagens auf Salpetersäure. Bekanntlich muss man bei Anwendung der Marsh'schen Methode der Abwesenheit der Salpetersäure oder ihrer Salze sicher sein, da durch dieselbe das Auftreten des Arsenikwasserstoffgases verzögert, leicht Detonationen hervorgebracht werden u. s. w. Nach Boissenot u. Carat entwickelt sich allemal, wenn Wasserstoff in *statu nascenti* mit Salpetersäure oder salpetersauren Salzen in Berührung kommt, Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul, während Ammoniak gebildet wird. Letzteres lässt sich durch Erwärmung der Flüssigkeit mit Aetzkali nachweisen. Die Verf. empfehlen daher, die käufliche Schwefelsäure auf eine Verunreinigung mit Salpetersäure oder salpetersauren Salzen dadurch zu prüfen, dass man sie verdünnt, mit etwas Zink versetzt, nach Beendigung der Reaction aber mit Aetzkaliüberschuss erhitzt, wobei sich Ammoniak entwickelt. Salzlösungen versetzt man zu gleichem Behufe mit etwas Zink und Schwefelsäure. (*J. de Pharm.* 1843. *Avril p.* 290—294.)

Reinigung der käuflichen Salzsäure nach Lembert. Zuerst verwandelt man die etwa anwesende schweflige Säure durch Digestion mit Braunstein (wobei man zur Absorption des etwa frei werdenden Chlors etwas Eisenchlorür oder kupferfreies metallisches Eisen zusetzt) in Schwefelsäure. Dann bringt man die Säure in eine Retorte, deren Tubulatur mit einem S förmigen Rohre und deren Schnabel mit einem Woulff'schen Apparate verbunden ist, dessen Flaschen, mit Ausnahme der ersten, destillirtes Wasser enthalten und gut

Digitized by Google

kalt gehalten werden. Man giesst dann durch das Sförmige Rohr allmälig in dünnem Strahle eine dem doppelten Gewichte der angewendeten Salzsäure gleiche Menge von concentrirter Schwefelsäure in die Retorte. Erst zuletzt erwärmt man bis zum Kochen, um das aufgelöste Gas auszutreiben. Die Schwefelsäure bemächtigt sich nämlich hierbei des Wassers und treibt das salzsaure Gas aus. Ist die Salzsäure hinlänglich concentrirt, so findet dabei keine Wärmeentwicklung statt. Die Salzsäure wird so chemisch rein erhalten; nur bei Gegenwart von Arsenik sind blos die ersten Portionen als rein zu betrachten. Der Retortenrückstand ist eine Schwefelsäure von 56°, die unmittelbar technisch verwendet, oder auch wieder concentrirt werden kann. (*J. de Pharm.* 1843. *Mars p.* 208—211.)

Ueber Cyaneisenkalium als Reagens, von Levol. Bekanntlich muss man, um jeder Zersetzung dieses Reagens durch freie Säure auszuweichen, dasselbe immer nur in neutralen oder möglichst verdünnten Lösungen anwenden. Für solche Metalle jedoch, welche mit Ammoniak lösliche Doppelsalze geben, z. B. Kupfer, Nickel, Kobalt, bedient man sich nach dem Verf. am besten einer Lösung von Cyaneisenkalium in 10 Th. Wasser, welche mit ½ ihres Volumens Aetzammoniak vermischt ist. Eine solche Lösung giebt in den Auflösungen der genannten Metalle keinen Niederschlag, erst wenn man das Ammoniak neutralisirt, fällt derselbe nieder, und zwar in so ausgezeichnet flockiger Gestalt, dass man sehr kleine Mengen viel besser erkennen kann. (*J. de Pharm.* 1843. *Mars p.* 211—213.)

Löslichkeit des Schwefelantimons in Ammoniak. Garot hat sich wiederholt überzeugt, dass alles Schwefelantimon des Handels einen mehr oder minder grossen Theil an Ammoniak abgiebt (30—50 p. c.), ohne sich indessen je vollständig zu lösen. Da nun die Löslichkeit des Schwefelantimons in Ammoniak ungefähr dieselbe ist, wie die des Schwefelarsens, so genügt es offenbar zu Nachweisung von Arsen im Schwefelantimon nicht, letzteres mit Ammoniak zu digeriren und zu sehen, ob die Flüssigkeit beim Verdampfen einen rothen Rückstand giebt. — Da aber die Auflösung des Schwefelantimons in Ammoniak die Eigenschaft hat, beim Stehen an der Luft sich zu trüben und fast alles Antimon als Antimonoxyd, vermengt mit Schwefel, fallen zu lassen, während die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens sich nicht verändert, so kann man das verdächtige Schwefelantimon mit Ammoniak digeriren, die Flüssigkeit an der Luft stehen lassen, bis sie sich nicht mehr trübt, dann filtriren und das Filtrat mit Salzsäure sättigen; fällt jetzt ein gelber Niederschlag, so ist es Schwefelarsen. (*J. de Ch.* 1843. *Fevr. p.* 118.)

Unreines schwefels. Kali. Moritz in Neubreisach hat sehr giftige Wirkungen von einem schwefelsauren Kali beobachtet, welches aus Deutschland bezogen war; er schreibt dieselben einem Zinkgehalte zu, welcher in dem bei Bereitung der Salpetersäure als Nebenproduct erhaltnen schwefels. Kali dann vorkommt, wenn unreine Schwefelsäure, oder statt deren gleich gewöhnlicher, in der Regel zinkhaltiger Eisenvitriol zu Zersetzung des Salpeters verwendet wurde. Die deutschen Pharmakopöen schreiben ausdrücklich vor, das schwefels. Kali auf Zink u. Kupfer zu prüfen. (*J. de Pharm.* 1843. *Avril p.* 295.)

Guano. Girardin u. Bidard haben einen aus einen groben braunen und den bekannten weissen Körnern bestehenden Guano aus Peru untersucht

und dabei im Allgemeinen das Bekannte gefunden. Die untersuchte Probe enthielt 18,4 p. c. Harnsäure und 13 p. c. Ammoniak, also im Ganzen 16,86 p. c. Stickstoff, war also sehr reichhaltig. (*J. de Pharm.* 1843. *Mai p.* 368.)

Nachweisung von Schwefelsäure im Essig. GARNIER schlägt dazu das Stärkmehl vor. Kocht man etwa 100 Gr. Essig mit ½ Gr. Stärkmehl und prüft von Zeit zu Zeit mit Jodlösung, so wird mit reinem Essig stets die reine blaue Färbung erscheinen, während in einem schwefelsäurehaltigen Essig die Färbung in das Weinrothe übergeht, in Folge der Desaggregation des Stärkmehls durch die Schwefelsäure. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 96.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

Wir nehmen uns die Freiheit, ein geehrtes Publicum auf die ächt ungarischen Blutigel aufmerksam zu machen, welche wir aus unsern Teichen in grosser, mittler und kleiner Sorte zu den billigsten Preisen nach Deutschland und der Schweiz versenden.

Colmar im Elsass. ***Roux u. Lamasse.***

Das pharmaceutische Institut zu Dresden.

Den 14. October d. J. beginnt in unserm Institute ein neuer Lehrcursus, und wir eröffnen dieses denjenigen Herren Pharmaceuten, welche dasselbe zu besuchen gedenken.

Nachdem die bisher so günstigen Resultate unserer Bemühungen die hohe Examinations-Commission zu Dresden überzeugt haben, welche Ansprüche dieselbe zeitgemäss zu machen berechtigt ist, können wir aber, um den Ruf unserer Anstalt zu erhalten, nur denjenigen Aufnahme versprechen, welche hinreichende Vorkenntnisse, Schulbildung und praktisch-pharmaceutische Befähigung besitzen, und mit Fleiss und Eifer dem Studium der wissenschaftlichen Pharmacie sich widmen wollen. Diejenigen dagegen, welche eine gründliche wissenschaftliche Ausbildung von selbstständigem Werthe dem beschränkten und einseitigen Zwecke der zu bestehenden Prüfung unterordnen, können wir nur dahin empfehlen, wo man ihren Wünschen entgegen zu kommen bellissen ist.

Fr. Holl, Dr.
O. R. Abendroth, Dr.

So eben erschien:

Das Leben und Wirken von **Rudolph Brandes**, in besonderer Beziehung auf seine Verdienste um die Pharmacie und den Apothekerverein in Nordeutschland, geschildert von Dr. L. F. BLEY, Ober-Director des Apothekervereins in Norddeutschland. gr. 8. 1844. geh. ⅓ Thlr.

Hannover. ***Hahn'sche Hofbuchhandlung.***

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

17. Juli 1844. № 31.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Mittheilungen über die durch Dr. PREISS aus Neuholland mitgebrachten Droguen, von MARTINY. — Versuche über die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen, von WIEGMANN u. POLSTORFF. — Ueber Cellulose nach PAYEN u. FROMBERG. — Ueber die Zersetzung des hydriods. Aethers (Jodäthyls) in der Hitze, von KOPP.

KL. MITTH. Entdeckung der schwefligen Säure in der Salzsäure. — Nachweisung des Jods u. Broms in Seegewächsen, von DUPASQUIER. — Kupferhydrür. — Lösliches Eiweiss. — Bildung von Buttersäure aus Fibrin. — Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen. — Jodhaltige Conferven.

Mittheilungen über die durch Dr. PREISS aus Neuholland mitgebrachten Droguen, von MARTINY.

Cayottma. Diese von Dr. PREISS mit der Bezeichnung „*la Ruiz*“ versehene Drogue würde man ihrer Gestalt nach eher für ein Stück Stamm oder Ast halten müssen, als für eine Wurzel. Ein walzenrundes, gegen ½ Zoll im Durchmesser haltendes Stück. Rinde ähnlich dem *Cortex Tinquaribo;* Rindenborke weich korkig; rissig wie die des gemeinen Ahorns, curcumagelb; Rindenparenchym ½ Linie dick, fest, grünlichbraun. Holzkörper ziemlich fest, graugelblich. Geruch süssholzartig; Geschmack bitterlich cubebenartig und besonders feurig gewürzhaft in der Rinde.

Sahid-labuyo. Ein Wurzelstück von ¼ Zoll im Durchmesser. Oberhaut aus mehrern sehr feinen, blattartig übereinander liegenden, locker um die Wurzel hängenden, feurig orangegelben Schichten bestehend, an unverletzten, noch fest anhängenden Stellen bräunlich, aber orangefarben durchleuchtend. Rindenparenchym etwas locker, graubraun, gegen 1 Linie dick, von süsslichem etwas schwarfem Geschmacke, den Speichel gelblich färbend. Holzkörper bräunlichgelb, rohrartig porös, ebenfalls von süsslichem, etwas scharfem Geschmacke.

Matang-ulang. Eine zolldicke, ästige, leichte Wurzel. Die Rinde ist gegen 1 Linie dick, bildet ringförmig erhöhte, 1½ Linien

breite Wulste, abwechselnd mit eben so breiten Vertiefungen. Die Oberhaut besteht, wie die der vorigen Wurzel, aus mehrern Lagen ganz feiner, an vielen Stellen sich abgelöster, chromgelber Blätter, und ist an unverletzten Stellen bräunlichgelb. Das Rindenparenchym ist sehr fest und hart, gegen 1 bis 1½ Linien dick, röthlichbraun und von adstringirendem Geschmacke. Der Holzkörper besteht aus mehrern, liniendicken und noch dickeren, durch Risse in der ganzen Wurzel getrennten Lagen, ist aus dicht vereinten, zähen Fasern gebildet, von hellbrauner Farbe und von schwach adstringirendem Geschmacke. Der Geruch der Wurzel ist süsslich.

Olipayo. Ein wahrscheinlich von einer Sumpfpflanze stammender und, wie es scheint, fast wagerechte Richtung gehabter Wurzelstock von etwa 4 Zoll Länge und 6 bis 8 Linien Durchmesser. Der obere Theil biegt sich fast in einem rechten Winkel nach oben, und stellt einen, sicher aus verwachsenen Blattstielen bestehenden Strunk dar. Er trägt eine sehr grosse Menge kleine Vertiefungen bildender Narben von abgeschnittenen hohlen Blattstielen. Die äusserlich schwarzbraune Wurzel ist sehr leicht und locker, stark zusammengeschrumpft, gefurcht, mit langen, dicht anliegenden, trocknen Schuppen besetzt, unter denen hervor sehr viele borstenartig fasrige Würzelchen gehen. Im Innern besteht sie aus dicken, harten, borstenartigen Fasern, zwischen denen ein hellbraunes Mark liegt. Geruch schwach aromatisch, Geschmack corianderartig.

Pac-pac-lavin. Ein überaus leichter, gegen 5 Zoll langer u. 1½ Zoll dicker Wurzelstock einer Polypodiacee, welcher mit einer unzähligen Menge kleiner lanzettförmiger, glänzend dunkelbrauner Schuppen und einem dicken Filz von umbrafarbigen, mit einem feinwolligen Ueberzuge versehenen Fasern bedeckt ist. Der gebogene, knotige und holzige Wurzelstock ist hellbräunlich, geruchlos und von schleimigem Geschmacke.

Ruiz de Niog-nigon. Ein 5 bis 6 Linien dickes Wurzelstück mit dünner, weicher, schmutzigbrauner Rinde, die im Innern weissfasrig ist. Das Innere der Wurzel ist schmutziggelb und rohrartig porös. Geruch fehlt; Geschmack süsslich und etwas kratzend.

Hampapug-balang. Fusslange, walzenförmige, etwas knotige, 1 bis 2½ Linien dicke, mit einer sich etwas rauh anfühlenden, erdig graubraunen, sehr dünnen Oberhaut überzogene Wurzeln, welche im Innern hohl oder etwas markig sind. Holzkörper gelb oder bräunlich. Markröhre mit einer dünnen, braunen, mattglänzenden Haut ausgelegt. Geschmack wenig süsslich und wenig kratzend. Geruch fehlt.

Ruiz de Lagundi. Eine sich in einige dicke Aeste theilende, holzige, 3 bis 4 Linien dicke Wurzel mit dünner, schmutzigbräunlicher Oberhaut und weisslichem Holze, etwas widrigem und nur unbedeutendem Geschmacke nach Eberwurzel.

Buntot-copen. Eine spindelförmige, fasrigästige Wurzel von ungefähr 3 bis 4 Linien Durchmesser, mit vielen holzigen Stengelresten. Im Uebrigen gleicht diese Wurzel der vorigen.

Digitized by Google

Mulco-ulco. Gekrümmte, 3 bis 5 Linien dicke, ästig gewesene Wurzeln. Rinde längsfurchig, von erdigbrauner Farbe. Das Innere der Wurzel markig weich, nicht holzig, aus sternförmig von dem Mittelpunkte ausgehenden, dicht an einander liegenden, weisslichen Faserstrahlen gebildet, sonst graubraun. Geruch gering, angelicaartig; Geschmack bitterlich, widrig aromatisch, etwas kratzend.

Ruiz de Susong-calabao. Eine der ***Radix Pareirae*** im Aeussern gleichende Wurzel von 1 Zoll Durchmesser. Rinde etwas runzlig, schmutzigbraun, innen dunkelbraun und auf dem Schnitt glänzend, 1 Linie dick. Der innere Theil der Wurzel fast holzig, von feiner Structur, graubräunlich-holzfarben. Geschmack unbedeutend süsslich.

Famutilung. 3 bis 4 Linien dicke, 1—1½ Zoll Durchmesser haltende Scheiben eines knollig-fleischigen Wurzelstocks, ähnlich der Zedoaria und ohne Zweifel von einer Scitaminee abstammend. Aussen mit einer schmutzig gelblichgrauen, runzligen Oberhaut und den Rudimenten fleischiger Fasern versehen, innen aus einer dichten, auf der Schnittfläche wachsglänzenden, graulichen Masse bestehend. Geruch und Geschmack wie bei Zedoaria, aber weniger stark.

Lunas. Ein etwa 8 Linien dickes Stück eines Astes oder Stammes. Rinde fehlt fast ringsum, sonst dünn, hart und höckrig, gelbbraun. Holz nicht sehr hart, gelblich, geschmacklos.

Malayantor. Ein ästiges Stück eines Baumes von etwas mehr als ½ Zoll Durchmesser. Rinde ahornartig, schmutzig bräunlichgelb, wenig adstringirend und süsslich; Holz graugelblich, wenig süsslich.

Palo Zambale. Ein Stück Stamm oder Ast von ½ Zoll Durchmesser. Lockere, schmutzig bräunlichgelbe, dünne, adstringirende Rinde; lockeres, sehr poröses, gelbliches, süsslich schmeckendes Holz mit einer braunen Markhöhle.

Palo sant. Ein Stück Ast oder Stamm von 8 Linien Durchmesser, mit einer ziemlich ebnen, aber rauhen, schwarzbraunen, von grünlichen und weisslichen Flechten überzogenen Rinde und festem, feinporösem, blauröthlichem Holze von süsslichem und wenig aromatischem Geschmacke.

Pilis. Eine 2 Zoll lange, ½ Zoll dicke, dreikantige und dreiflächige, nach oben und unten sich zuspitzende cacaobraune Nuss, an deren Spitze die drei Flächen gegen 2 Linien lang nicht verwachsen sind.

Pepotao de Cogquitan. Ein etwas über 1 Zoll langer, 4 Linien dicker und 8 Linien breiter, breitgedrückter, am Ende mit einem kleinen Nabel versehener, glänzendschwarzer, hornartiger, aber elfenbeinfester, unten fest in einer gegen 5 Linien breiten, hochorangegelben, häutigen, aussen etwas schwammigen Scheide sitzender Same. Diese Scheide endigt sich in zwei länglich runde, bis mehr als zwei Drittheile der Länge sich hinauferstreckende, auf den flachgedrückten Seiten sitzende und da in der Mitte wie in einer Längsnaht angewachsene Lappen.

Digitized by Google

Kino einer Eucalyptusspecies, von welcher Preiss sagt, dass sie einen ungefähr 120 Fuss hohen Baum bilde, der auf Sandplätzen am Schwanenfluss (im östlichen Australien) wächst und von den Eingebornen „*N'gumbĕt*“ genannt wird. Es hat diese Kinosorte keine Aehnlichkeit mit dem unter dem Namen „neuholländisches Kino,“ „Botanybai-Kino,“ bekannten, welches von *Eucalyptus resinifera* Smith abgeleitet wird. Es besteht aus kleinen Körnchen oder lockern, bröcklichen grössern Stücken, hat eine helle, glänzende, schön rubinrothe Farbe und einen bitter adstringirenden Geschmack. Zu Pulver gerieben, bekommt es eine schöne hellziegelrothe Farbe. In Wasser aufgelöst, giebt es diesem eine ziezelrothe trübe Farbe, welche jedoch jedes Mal beim Erhitzen der Auflösung sich hellrubinroth gestaltet, beim Erkalten aber ebenfalls wieder trübe wird.

Resina Xanthorrhoeae. Man hat bekanntlich von *Xanthorrhoea arborea* und *X. hastile* das sogenannte „gelbe Harz von Neuholland“ abgeleitet, und Ainslie hat die Vermuthung ausgesprochen, dass wohl sämmtliche bekannte Arten von *Xanthorrhoea* dieses Harz liefern. Jetzt aber hat Dr. Preiss aus Neuholland eine harzige Substanz mitgebracht, welche von *Xanthorrhoea arborea* und *X. australis* stammt, und ganz verschieden von jenem gelben Harze ist. Diese beiden Pflanzenarten scheiden nach der Mittheilung des Dr. Preiss aus ihrem Stamme, besonders an der Basis desselben, ein dunkles Harz aus, welches grosse Tropfen bildet, und von den Eingebornen als Bindemittel gebraucht wird. Sie kneten es nämlich mit den Händen, oder erwärmen es am Feuer, und benutzen es, um die Widerhaken und Steine an ihre Wurfspiesse zu befestigen. Dr. Preiss sah die Xanthorrhöastämme nie anders als schwarz und verbrannt, weil die Wilden die untern Blätter anzünden, um den Ausfluss des Harzes zu befördern. An den Blättern soll ein klares Gummi ausschwitzen.

Durch Herrn Apotheker Ulex in Hamburg erhielt der Verf. eine Partie dieses Xanthorrhöaharzes und einige ganz mit Harz überzogene Schuppen der Frucht einer Xanthorrhöa. Dieses Harz bildet eine schwarzbraune, mattglänzende, sehr feste Masse, von welcher nur durch Schlagen sich kleine Stücke lostrennen lassen. Auf dem Bruche zeigt sie dann sich auch nur mattglänzend, mehr gelbbraun und mit kleinen, glänzenden, gelbrothen Holzsplitterchen vermischt. Es hat dieses Harz einen sehr angenehmen, süsslich balsamischen Geruch, welcher beim Reiben zwischen den Fingern und beim Erwärmen stärker hervortritt. Es schmilzt sehr leicht, und bildet dann eine sich stark aufblähende, schaumige Masse. Er zündet schnell bei Annäherung einer Flamme, verbrennt unter starker Russentwicklung, und verbreitet dabei anfänglich einen sehr angenehmen, zuletzt aber etwas bibergeilartigen Geruch. Beim Kauen ist es anfangs bröcklich, kohlenartig, dann aber rein harzig, den Zähnen fest anhängend; der Geschmack balsamisch, etwas brennend. Den Speichel färbt es beim Kauen nicht. Gepulvert hat es eine dunkelgelbbraune, etwas ins Schmuz-

zigorangengelbe ziehende Farbe. In Alkohol löst das Xanthorrhöaharz sich leicht auf und giebt eine rothbraune Tinctur, welche, in Wasser gegossen, dasselbe schmutziggelblich milchig macht und einen angenehmen benzoë- und rosenölartigen Geruch entwickelt. Bei der Behandlung mit Alkohol bleibt ein unlöslicher Rückstand, welcher theils aus holzigen, theils aus kohlenartigen Theilen besteht, und es hat den Anschein, als ob auch durch das von Dr. Preiss erwähnte Anzünden der Bäume das Harz theilweise verkohlt sei. Dafür spricht auch, dass das an den Fruchtschuppen anhängende Harz sich etwas anders verhält. Es ist dasselbe nämlich schön glänzend und durchsichtig, gelblichrothbraun, gepulvert orangenfarben, in Alkohol völlig auflöslich und eine gelblichrothbraune Tinctur darstellend. Sein Geschmack ist rein balsamisch, nicht kohlig; sein Geruch stärker und angenehmer. Beim Vermischen der weingeistigen Auflösung des Harzes der Fruchtschuppen mit Wasser entsteht eine gelbliche, milchige Flüssigkeit, welche nicht das Schmutzige der Auflösung des obigen Harzes hat; zugleich gerinnt aber auch ein Theil des Harzes zu einer aufschwimmenden, rothgelben Masse.

Nach Pereira (*The Elements of Materia medica and Therapeutics. 2. edit. T. II*, 987) ist in neuerer Zeit in England ein rothes Harz unter dem Namen „*black-boy gum*“ eingeführt worden, welches derselbe von *Xanthorrhoea arborea* ableiten zu können vermuthet.

Gummata Novae Hollandiae. Diese Gummiarten schwitzen, wie Dr. Preiss berichtet, im Sommer, d. h. im December und Januar, aus. Zu dieser Zeit, wo in Folge der grossen Hitze die Vegetation fast ganz verdorrt, leben die Eingebornen beinahe ausschliesslich von diesem Gummi, welches sie „*Koljang*“ nennen. Leider sind die Acacienarten, welche diese Gummisorten liefern, noch nicht bestimmt, und wir können daher nur einige von Dr. Preiss gegebene Notizen anführen.

1. Gummi einer Acacienart im Districte York, eines ungefähr 30 Fuss hohen, in Sandboden wachsenden Baumes. Die Eingebornen nennen dieses Gummi vorzugsweise *Koljang* oder *Mĕnnă*. Es besteht aus kleinen, bräunlichgelben, glänzenden Bruchstücken, welche sehr bröcklich sind; es hat ganz die Eigenschaften des arabischen Gummis, und löst sich vollkommen zu einem reinen, geschmacklosen, nur wenig gelblich gefärbten Schleim auf.

2. Gummi einer Acacienart (*Black-Wattle*), welche auf schattigen Sandplätzen am Schwanenflusse wächst und ein Bäumchen von 12 bis 18 Fuss Höhe darstellt. Es besteht dieses, ganz dem arabischen gleichende Gummi aus glänzenden, sehr bröcklichen, hellweingelben, unregelmässig in sehr viele, äusserst kleine Theilchen zerklüfteten Stückchen, ist vollkommen auflöslich, und stellt in der Auflösung einen fast ganz farblosen, geschmacklosen Schleim dar.

3. Gummi einer Acacienart, welche auf lockerm Kiesboden im Districte York als ein 6 bis 8 Fuss hoher Strauch wächst. Es kommt dieses leuchtend glänzende, hellröthlichweingelbe bis hell-

bräunlichröthliche, zuweilen auch fast weisse Gummi in Form, Bruch und allen sonstigen Eigenschaften ganz mit dem Senegalgummi überein. Es löst sich sehr leicht und stellt eine geschmacklose, fast wasserhelle Auflösung dar. Diesem Gummi anhängend und mit ihm vermischt finden sich Blättchen, welche in Form und Grösse den der *Cassia obovata* Colladon. gleichen, aber dicker, härter und mit einem gelbbräunlichen, scharfen Rand versehen sind.

4. Gummi einer Acacienart, welche auf kalkigem Boden im Districte York wächst, und einen gegen 25 Fuss hohen Baum bildet. Dieses ganz eigenthümliche Gummi gleicht im Aeussern bald dem Traganth, bald dem arabischen und bald dem Senegalgummi. Es besteht aus glänzenden, bräunlichgelben oder weingelben Stücken, welche an der dem Baume zugekehrt gewesenen Fläche und auch bei kleinen, flachen Stückchen ganz das dem Traganth eigene Aeussere haben, dagegen aber durchsichtiger, mattglänzend und von hellglänzendem Bruche sind. Bruch und Farbe dieses Gummis gleichen dem senegalischen. Auf der Oberfläche und an den Endstellen ist es zerklüftet und bröcklich wie arabisches Gummi. Beim Kauen ist es zähe, schlüpfrig, nur wenig klebend und ähnlich dem Kirschgummi, nicht aber so spröde als dieses und mehr schlüpfrig. In Wasser löst sich nur ein sehr geringer Theil zu Schleim auf, und es verhält sich diese Lösung wie die des Arabin. Der übrige, bei weitem der grösste Theil schwillt, sein Volumen beträchtlich vermehrend, zu einer ganz gleichmässigen, gegen das Licht gehalten, ganz wasserhellen und farblosen, — ins Dunkle gehalten, etwas weisslich opalisirenden Gallerte an, in welcher Jod keine Spur von Amylum nachweist. Auch Aetzkali zeigt keine Einwirkung auf dieselbe, kieselsaures Kali ebenfalls nicht. Es verhält sich diese Gallerte daher nicht wie Traganthstoff, sondern sehr der im Kirschgummi enthaltenen Gallerte ähnlich, in welcher ebenfalls weder Amylum sich vorfindet, noch Aetzkali und kieselsaures Kali eine Veränderung hervorbringen. Die bekannte, der Kirschgummigallerte eigenthümliche, etwas fadenziehende Eigenschaft besitzt die Gallerte des in Rede stehenden Gummis nicht. Dasselbe ist auch geruch- und geschmacklos.

5. Gummi einer Art Santalum, welche auf dem felsigen Gebirge Brown (York) wächst, und einen 20 bis 30 Fuss hohen Baum darstellt. Es besteht dieses Gummi aus länglichrunden, längsrunzligen, glänzenden Stücken, welche viele Aehnlichkeit mit dem Senegalgummi haben, jedoch an Farbe röthlichgelb, nicht ungleich einem verdünnten Sandelabsude, aber leuchtend glänzend sind und in ganz kleine Stückchen zerbröckeln. Es ist vollkommen und leicht auflöslich, ganz geschmacklos, knirscht beim Kauen und zerbröckelt sich, klebt dann aber fest an den Zähnen. Uebrigens verhält es sich ganz wie arabisches Gummi. Ihm anhängende Rindentheile zeigten eine korkige, rothbraune Borke.

Zugleich befanden sich bei diesem Gummi Früchte von der Sandelbaumspecies, welche jenes ausschwitzt. Eine vollkommen reife zeigte eine sehr leichte, aussen glänzend hellbraune, runde, an der

Digitized by Google

Spitze gerandete, durch die im Innern freie Nuss klappernde Steinfrucht von 1 Zoll Durchmesser. Einige unreife Früchte waren von der Grösse einer Lorbeere, länglich und sehr runzlig.

6. Gummi einer Species Hakea, welche einen gegen 6 Fuss hohen Strauch darstellt. Es bildet dieses Gummi längliche Stücke, an denen meist noch eine dunkelbraune Rindenborke sitzt. Es ist theils sehr rissig und bröcklich, gelblichweiss, dem arabischen Gummi ähnlich, theils bräunlichgelb, fester, auf dem Bruche mattglänzend und traganthartig, immer aber den Zähnen fest anhängend, langsam aber doch vollständig sich lösend, und in seinem Verhalten wie arabisches Gummi.

7. Gummi einer Species Hakea, welche auf Sandboden im Districte York sich findet und einen gegen 20 Fuss hohen Baum bildet. Dieses Gummi besteht aus länglich eiförmigen, aussen furchigen Stücken, ist im Innern etwas milchigweisslich, durchscheinend, von nur wenig glänzendem, etwas dem Traganth ähnlichem Bruche, äusserlich und auch stellenweise im Innern von einem braunen, glänzenden Safte überzogen und durchtränkt. Beim Kauen erscheint es traganthartig, jedoch nicht klebend, geschmacklos. Geruch besitzt es auch nicht. Im Wasser löst sich nur etwa der dritte Theil dieses Gummis auf, und zeigt in dieser schleimigen, wasserhellen Auflösung alle Eigenschaften des Arabin. Der übrige Theil schwillt zu einer etwas opalen Gallerte auf, welche jedoch keine gleichartige, sondern gleichsam etwas körnige Masse darstellt. Diese Gallerte verhält sich nicht wie Traganthstoff; sie zeigt keine Spur von Amylum, und auch reine Alkalien und Kieselfeuchtigkeit äussern keine Wirkung auf dieselbe.

8. Gummi von *Nuytriac floribunda* R. Br. (*Loranthus floribundus* Lab.), einem 25 bis 35 Fuss hohen, auf sandigen Stellen der Wälder am Schwanenflusse vorkommenden Baume. Dieses Gummi besteht aus unförmlichen Stücken von ziemlicher Grösse, welche aussen von anhängendem Schmutze schwärzlich erscheinen. Gegen das Licht gehalten sind sie durchscheinend, hell lauchgrün. Die Bruchstückchen sind hell grünlichweiss und meist undurchsichtig. Dieses Gummi lässt sich fast hornähnlich schneiden, klebt beim Kauen nur sehr wenig und wird dadurch zu einer teigigen, zwischen den Fingern sich zu ganz feinen Fäden ziehenden Masse. Geruch und Geschmack sind nicht wahrzunehmen. Im Wasser schwillt es etwas auf, und zerfällt in undurchsichtige, weisse, etwas klebrige, nicht aber wie Traganth zähe Flocken, welche kein Amylum enthalten, und auch nicht von reinen Alkalien und Kieselfeuchtigkeit aufgelöst werden, mithin ebenfalls nicht Traganthstoff bilden.

Zugleich befindet sich bei diesem Gummi ein Stück Holz der Stammpflanze. Es ist dies ein Stück Stammholz, dessen Rinde gegen drei Linien dick, auf der Oberfläche rissig, schwammig korkartig, an unversehrten Stellen fast stahlgrau, an verriebenen bräunlichgelb, im Parenchym körnig und braun ist. Sie hat einen faden, süsslichen Geschmack. Das Holz ist ausserordentlich leicht, sehr weich

und locker, sehr zerbrechlich, gelblich und bräunlich gestreift. An der einen Querschnittfläche dieses Holzes nimmt man eine grosse Menge runder Oeffnungen wahr, welche gegen 1/3 bis 1/2 Linie Durchmesser haben, tief in das Holz hineinreichen, und besondere Gummigänge zu sein scheinen. Die erwähnte Schnittfläche war ganz mit Gummikörnern bedeckt, mit welchen selbst die obere Schicht des Holzes durchdrungen war. Das Holz hat einen etwas süssen Geschmack. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 156—165.)

Versuche über die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen, von Wiegmann u. Polstorff.

Ueber die in Göttingen im Jahre 1842 gekrönte Preisschrift der Verf. berichtet Berzelius folgendermaassen: Die Verf. zogen Wicken (*Vicia sativa*), Gerste (*Hordeum vulgare*), Hafer (*Avena sativa*), Buchweitzen (*Polygonum fagopyrum*), Tabak (*Nicotiana Tabacum*) und Klee (*Trifolium pratense*) in zwei verschiedenen Erdboden.

Der eine bestand aus einem weissen Quarzsand von Königslutter in der Nachbarschaft von Braunschweig, wo die Versuche angestellt wurden. Derselbe wurde zuerst durchgeglüht, um möglicherweise darin enthaltene organische Einmengungen zu zerstören, darauf 16 Stunden lang mit verdünntem Königswasser digerirt, dann durch Waschen gehörig von Säure und dem, was diese gelöst haben konnte, befreit und getrocknet.

Der andere bestand aus einem Gemenge von eben so behandeltem Sande und folgenden besonders eingewognen Stoffen:

Sand	861,26
Schwefelsaurem Kali	0,34
Chlornatrium	0,13
Schwefelsaurem Kalk (wasserfrei)	1,25
Geschlämmter Kreide	10,00
Kohlensaurer Talkerde	5,00
Manganoxyd	2,50
Eisenoxyd	10,00
Thonerde (gefällt aus Alaun)	15,00
Phosphorsaurer Kalkerde	15,60
Huminsaurem Kali	3,41
— — Natron	2,22
— — Ammoniak	10,29
— — Kalkerde	3,07
— — Talkerde	1,97
— — Thonerde	4,64
— — Eisenoxyd	3,32
Humin, unlösliches in Wasser	50,00
	1000,00

Digitized by Google

Die Pflanzen wurden mit reinem, ammoniakfreiem, destillirten Wasser begossen und gegen äussere fremde Einflüsse durch Bedekkung geschützt.

In dem blossen Sande keimten sie, wuchsen empor, aber nicht gedeihlich; einige blühten, andere unvollkommen; keine setzte Frucht an, nicht einmal die beiden Diadelphisten, die dieses doch nach Boussingault's Versuchen thun können, wenn auch die Erde keinen stickstoffhaltigen Körper enthält.

In dem Gemenge wuchsen sie gedeihlich, blühten und trugen reife, keimfähige Früchte.

Eine gleiche Quantität Samen, wie die von dem, welcher ausgesäet worden war, wurde verbrannt, und das Gewicht und die Zusammensetzung der Asche bestimmt. Die erhaltene Pflanze wurde aufgezogen, als ihre Vegetationsperiode beendigt zu sein schien, gereinigt von dem, was ihren Wurzeln anhängen konnte, getrocknet und zu Asche verbrannt, diese Asche gewogen und analysirt. Die Analysen wurden von Polstorff vorgenommen und scheinen gut ausgeführt worden zu sein.

Das allgemeine Resultat davon war, dass die Asche von den in dem Sande gezogenen Pflanzen überhaupt genommen doppelt so viel betrug, als die Asche von den dazu angewandten Gewicht von Samen, und zuweilen etwas darüber. Die in dem Gemenge gewachsenen Pflanzen enthielten dagegen 4 bis 5 Mal und darüber so viel unorganische Bestantheile wie die ausgesäten Samen. Die organische Masse der letztern war ungefähr $2^1/_2$ mal grösser wie die der erstern, und beim Tabak war sie 5 mal grösser.

Um zu erforschen, woher die doppelte Quantität Asche aus den in dem Sande gewachsenen Pflanzen komme, wurde der ausgekochte Sand analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	97,900
Kali	0,320
Kalkerde	0,484
Talkerde	0,009
Thonerde	0,876
Eisenoxyd	0,315
	99,904

Nachdem dieser Sand einen Monat lang mit Wasser übergossen hingestellt und in das letztere während der Zeit beständig Kohlensäuregas eingeleitet worden war, hatte sich eine Lösung gebildet, die abgedunstet analysirt wurde, wodurch es sich herausstellte, dass Kieselsäure, Kali, Kalkerde und Talkerde ausgezogen worden waren, woraus man leicht erkennt, dass hier, gleichwie in der gewöhnlichen Ackererde, die feldspathartigen Sandkörner der unorganischen Masse, in Folge einer geringen und langsamen Zersetzung, die Gewächse mit Alkalien und Erden versorgen.

Dass die Idee von der Hervorbringung dieser Bestandtheile innerhalb der Pflanzen selbst unrichtig sei, legte Wiegmann auf die

Weise dar, dass er Samen von Kresse in eine Masse von äusserst feinen, zerschnittenen Platindraht in einem Platintiegel säete und sie mit destillirtem Wasser begoss. Die Kresse wuchs vortrefflich, aber die Asche davon wog gerade eben so viel, wie die von dem Gewicht des Samens, der ausgesäet worden war.

Der Schluss, welcher hieraus gezogen wird, besteht darin: dass diese unorganischen Stoffe für die Organisation der Pflanzen nothwendig sind, und dass sie beim Mangel derselben verkümmert, wiewohl es allerdings möglich ist, dass nicht alle Stoffe, oder die ganze Quantität, welche die Asche enthält, unumgänglich nothwendig ist für die Ausbildung der Pflanze. Auch ist es wahrscheinlich, dass sich Kali und Natron, Kalkerde und Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd, gleichwie in den Mineralien, einander ersetzen können, wenn die Erde von dem einen mehr als von dem andern enthält.

Diese schönen und lehrreichen Versuche würden noch lehrreicher ausgefallen sein, wenn eine dritte Vergleichung hinzugesellt worden wäre, nämlich wenn man eine Portion von dem Sande nur mit Humin und huminsaurem Ammoniak gemengt hätte; denn es scheint klar zu sein, dass die Pflanzen in dem ungemengten Sande hauptsächlich aus Mangel an anderer Nahrung, als Luft und Wasser, abgenommen hatten, weshalb der Versuch nicht völlig zu dem daraus gezogenen Schluss berechtigt. (*Jahresber. XXIII. p.* 312—315.)

Ueber Cellulose nach Payen u. Fromberg.

Payen fand, bei Wiederholung der Analysen des Eichen- und Birkenholzes, dass darin der Sauerstoff und Wasserstoff nicht genau in dem Verhältniss wie im Wasser enthalten seien; er nahm ferner an, dass in den Pflanzengeweben ein eigenthümlicher, von ihm *matière incrustante* genannter Stoff enthalten sei, dessen Anwesenheit die Verminderung des Kohlenstoffgehaltes erkläre, wenn man die Pflanzengewebe mit Auflösungsmitteln, namentlich mit Alkalien, behandle. Obige Holzsorten mit starker Salpetersäure von allen löslichen Stoffen befreit, gaben ihm folgende Resultate:

	Vor d. Behandlung.		Nach d. Behandl. mit NO_5
C	54,44	51,35	43,85
H	6,24	6,25	5,86
O	39,32	39,50	50,28

Gegen Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. verhält sich nämlich das eigentliche Gewebe der Pflanzen, die Cellulose, nach Payen ganz indifferent, wie diess auch Dutrochet angiebt; nach Pelouze wird es indessen in Xyloidin umgewandelt. Payen nahm nun an, dass der in den Holzzellen schichtenweise abgelagerte Stoff von der eigentlichen Zellenmaterie verschieden sei und leitet daraus die verschiedenen Resultate ab, die man bei der Analyse des Lignins von verschiedenen

Digitized by Google

Hölzarten erhielt. Die sogenannte *matière incrustante* hat nach Payen die Formel $C_{36} H_{24} O_{20}$; sie unterscheidet sich von der Cellulose, insofern sie mit Salpetersäure rothe Dämpfe liefert und durch Schwefel- und Salzsäure stark gefärbt wird. Reine, in starker Schwefelsäure aufgelöste Cellulose verhält sich gegen polarisirtes Licht wie Dextrin. In Markzellen soll wenig oder nichts von der incrustirenden Materie enthalten sein.

In einer spätern Arbeit theilt Payen die analytischen Resultate mit, die er mit vielen verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen erhielt, nachdem sie mit schwacher Natronlauge ausgezogen waren. Er analysirte z. B. die Eicheln (*ovula*) des Mandel-, Birn- und Aepfelbaums und von *Helianthus annuus*, den häutigen Körper aus dem Cambium und das Zellgewebe der Gurke, das Mark des Hollunders und der *Aeschijnomene paludosa*, die Baumwolle, die Markfasern der Eiche, das innere Gewebe der Blätter von *Agave americana*, das Skelett eines Wespennestes, das Holz der Coniferen, das isländische Moos, mehrere Conferven, so wie das Inulin.

(Hier mögen einige Analysen statt finden, welche Dr. A. W. Hofmann im chemischen Laboratorium zu Giessen mit Leinwand anstellte, welche in starker Salzsäure so lange ausgekocht worden, bis sie zu einem feinen Pulver zerfallen war. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen gaben die Analysen:

	I.	II.	Celloluse.
C	44,56	43,86	44,56
H	6,62	6,50	6,18
O	48,81	49,64	49,38
	100,00	100,00	100,00)

Das Endresultat von Payen's Untersuchungen ist nun folgendes:

Die Cellulose, das Amylum, das Dextrin und die beiden Inuline sind isomer. Das Medullin, das Fungin und Lichenin sind keine besondern Stoffe, sondern mit der Cellulose identisch; der Kleber bildet kein Gewebe, sondern ist eine, in den Zellen der Samenhülle der Cerealien enthaltene, eigenthümliche Verbindung.

Zur Prüfung einiger Angaben von Payen stellt nun Fromberg folgende Versuche an: Isländisches Moos wurde längere Zeit mit schwacher, ätzender Natronlauge ausgezogen, dann so lange mit Wasser ausgekocht, bis sich die Abkochung durch Jodtinctur nicht mehr blau färbte, und zuletzt mit Alkohol von 30°, mit Aether und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der mit Wasser ausgewaschene Rest wurde der Analyse unterworfen (I). Zu der Analyse II wurde der Stoff noch einmal mit Natronlauge, verdünnter Salzsäure, Aether und Alkohol behandelt. Sie gaben:

	I.	II.
C	46,68	45,85
H	6,18	6,22
O	47,17	47,93

Getrockneter *Agaricus albus* wurde mit Wasser ausgekocht, bis Jod keine Reaction mehr zeigte, dann mit Natronlauge warm behandelt, bis Salzsäure aus dem Filtrat nichts mehr fällte. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Masse mit Alkohol von 30°, mit Aether und verdünnter Salzsäure, wie vorher behandelt. Zwei Analysen gaben:

	I.	II.
C	45,47	45,28
H	6,29	6,27
O	48,14	48,45

Nach Wiederholung obiger Behandlung wurden folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.
C	43,77	44,09	43,95
H	5,90	6,25	6,21
O	50,33	49,66	49,84

Rüben, Kohl etc. gaben bei gleicher Behandlung ganz ähnliche Resultate, die im Allgemeinen mit den von Payen erhaltenen übereinkommen. Fromberg ist indessen, und mit Recht, nicht einverstanden mit allen Folgerungen Payen's, da es in Bezug auf die Zusammensetzung dieser Körper bestimmt nachgewiesen ist, dass Inulin die Elemente von ½ At. Wasser mehr enthält, als das Amylum. (*Durch die Annalen der Ch. u. Pharm. XLVIII. p.* 353—356.)

Ueber die Zersetzung des hydriodsauren Aethers (Jodäthyls) in der Hitze, von Kopp.

Der Verf. bereitete den Jodäther, indem er in kalt gehaltnen Alkol von 85 p. c. abwechselnd kleine Mengen Jod und Phosphor eintrug, bis sich nicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas zu entwikkeln begann und dann destillirte. Man erhielt fast die durch die Theorie angegebene Aethermenge. Der Rückstand bestand aus einer sehr sauren Lösung von Phosphorsäure, Phosphorweinsäure u. Hydriodsäure und aus einem rothen Pulver. Letzteres wurde ausgewaschen und getrocknet und war nichts als Phosphor in seiner rothen Abänderung; bei der Destillation wurde er schwarz und verwandelte sich unter Entwicklung von sehr wenig Phosphorwasserstoff und Hinterlassung eines kleinen, höchstens 7 p. c. betragenden Rückstandes von Phosphorsäure in gewöhnlichem Phosphor.

Leitet man Jodäther durch eine lange, bis zum Rothglühen erhitzte Glasröhre, so entwickelt sich Kohlenwasserstoff C H und Wasserstoff im Volumenverhältniss 2 : 1 und im Recipienten condensirt sich eine krystallinische, durch Jod braun gefärbte Substanz. Man befreite dieselbe durch Kochen mit Kalilauge von Jodüberschuss, sie schmolz dabei zu einem gelblichen Oele, welches beim Erkalten er-

starrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Auspressen zwischen Fliesspapier und Trocknen an der Luft erhielt man lange, weisse, glänzende Nadeln, von 2,07 spec. Gewicht, welche bei 70° schmolzen, bei 84° sich durch freies Jod zu färben begannen, in stärkerer Hitze ins Kochen geriethen, Joddämpfe, brennbare Gase und ein braunes Sublimat gaben, aus dem durch Behandlung mit Kali und Alkohol ein Theil der Substanz unverändert wieder erhalten wurde. Die Verbindung ist leicht in heissem Alkohol und Aether, wenig in kaltem, gar nicht in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien löslich; wird durch conc. Schwefelsäure nur in der Hitze, von Salpetersäure aber sogleich unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Freiwerden von Jod zersetzt. Nach der Analyse ist sie Jodelayl:

I	89,70	89,64	½ =	786,145	90,02
C	8,40		1 =	75,000	8,43
H	1,57		1 =	12,500	1,55
				876,645	100,00

Erhitzt man dieses Jodelayl mit Cyanquecksilber, so erhält man kein Cyanelayl, sondern Quecksilberjodid, Jodcyan und brennbare Gase. Mischt man alkoholische Lösungen von Jodelayl und Cyanquecksilber, so erhält man eine krystallisirbare und schmelzbare Verbindung, welche sich bei + 80° noch nicht zersetzt, in grösserer Hitze in Jodquecksilber, Jodcyan, etwas Kohle und Kohlenwasserstoff zerfällt, also wohl = $C_4 H_4 I_2$ + Hg Cy ist.

Erhitzt man Jodelayl mit conc. Kalilauge, so destillirt es grösstentheils unverändert über, aber ein Theil zerfällt in Jodkalium und Kohlenwasserstoff. Wendet man alkoholische Kalilösung an, so entsteht dabei auch Jodwasserstoff und Jodaldehyd $C_4 H_3 I$. Letzteres lässt sich aus dem alkoholischen Destillate durch Wasser fällen. Es ist eine ölige, nach Knoblauch riechende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 56° kochende, durch Salpetersäure zersetzbare Flüssigkeit von 1,98 spec. Gew. Die Analyse gab:

C	15,20	4	=	300,00	15,66
H	2,00	3	=	37,50	1,95
I		1	=	1588,29	82,39
				1915,79	100,00

Dass die Zersetzung des Chlor- u. Bromäthers eine andere ist (welche in Chlor- u. resp. Bromwasserstoffgas u. Kohlenwasserstoffgas zerfallen) erklärt sich leicht durch die grössere Verwandtschaft des Chlors und Broms zum Wasserstoff. (*Comptes rendus XVIII. p.* 871—875.)

Kleinere Mittheilungen.

Entdeckung der schwefligen Säure in der Salzsäure. Um ein Gehalt von 1 p. c. und mehr an schwefelichter Säure in der Salzsäure nach-

zuweisen dient das von Girardin * empfohlne Zinnchlorür ganz gut, aber das Mittel ist nicht empfindlich genug für chemischen Gebrauch. Fordos u. Gélis schlagen vor, die Verwandlung der schwefligen Säure in Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff in *statu nascenti* zu benutzen, also die angemessen verdünnte Salzsäure mit etwas reinem Zink zu versetzen und das entwickelte Gas durch die Auflösung von Bleiessig zu leiten. Die geringste Spur schwefliger Säure wird sich durch eine braune Färbung verrathen. Das Mittel ist ausserordentlich empfindlich, aber zu quantitativen Bestimmungen allerdings nicht brauchbar. — Lembert empfiehlt, die Salzsäure mit reinem kohlensauren Kali zu sättigen, dann mit etwas Stärkelösung und einigen Tropfen jodsauren Kali oder Natron zu versetzen, und endlich mit concentrirter Schwefelsäure; letztere setzt die schweflige Säure und Jodsäure in Freiheit, durch Einwirkung beider auf einander wird Jod frei und die Stärke färbt sich. (*Journ. de Pharm.* 1843. *Fevr. p.* 111. *u. Mars p.* 207.)

Nachweisung des Jods u. Broms in Seegewächsen, von Dupasquier. Wenn die zu untersuchenden Gewächse kein schwefelsaures Alkali enthalten, so bleibt es immer am einfachsten, dieselben einzuäschern, die Asche durch kochendes Wasser auszuziehen, die Lösung mit etwas Stärkewasser und dann mit Chlorwasser zu versetzen, wobei zuerst die blaue Färbung erscheint, die bei weiterem Chlorzusatze der gelben Bromfärbung Platz macht. Oder man kann auch statt des Chlors Salpetersäure nehmen — lauter bekannte Dinge. Enthalten jedoch die Pflanzen schwefelsaure Alkalien (wie z. B. *Fucus crypus*), so werden diese beim Verkohlen zu Schwefelmetallen, welche mit in die wässrige Lösung gehen und die Reaction auf Jod und Brom dergestalt verhindern, dass man immer nur einen Absatz von Schwefel erhält. Man muss daher in diesem Falle vorher aus der Flüssigkeit durch Zinkvitriol allen Schwefel als unlösliches Schwefelzink ausfällen und im Filtrate dann Jod und Brom wie oben nachweisen. (*J. de Pharm.* 1843. *Mars p.* 112—118.)

Kupferhydrür. Wenn man nach Wurtz 1 Th. unterphosphorigs. Baryt in Wasser löst, den Baryt durch Schwefelsäure ausfällt und dann eine concentrirte Lösung von 0,8 Th. concentr. schwefels. Kupferoxyd zusetzt, und das Gemenge nicht über 70° erhitzt, so wird die Flüssigkeit grün, es bildet sich ein gelber Niederschlag, der aber allmälig Kermesfarbe annimmt. Jetzt entwickeln sich auch einige Blasen Wasserstoffgas. Man kühlt den Ballon schnell ab, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit luftfreiem Wasser aus und trocknet ihn zwischen Fliesspapier. Diese Verbindung entzündet sich in Chlorgas und Bromgas. Mit conc. Salzsäure giebt sie unter Wasserstoffentwicklung Chlorkupfer, welches bei nicht zu grossem Ueberschuss der Säure in Schüppchen krystallisirt. Durch Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit milchig. Es wird dabei sowohl die Salzsäure, als das Kupferhydrür zersetzt und beide entwickeln ihren Wasserstoff. Die Verbindung enthält:

C	98,780	98,785	98,779	98,771	2	96,446
H	1,220	1,215	1,221	1,229	1	1,554
	100,000	100,000	100,000	100,000		100,000

(*Comtes rendus XVIII. p.* 702—704.)

* Schon von Hering, Centralbl. 1839. S. 109.

Digitized by Google

Lösliches Eiweiss. Nach Wurtz erhält man folgendergestalt ein von allen Salzen und Basen völlig freies Eiweiss, welches dennoch löslich ist. Eiweiss wird mit seinem doppelten Volumen Wasser verdünnt, durch Leinen filtrirt, dann durch etwas basisch essigs. Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser zertheilt und durch Kohlensäuregas zersetzt. Es scheidet sich kohlensaures Blei ab, das aber suspendirt bleibt. Man filtrirt durch mit Säure ausgewaschnes Papier, befreit durch etwas Schwefelwasserstoff das Filtrat von dem kleinen Bleigehalte, erwärmt auf 60° bis zu beginnender Trübung, wobei die ersten Eiweissflocken alles Schwefelblei mit niederreissen, filtrirt dann und dampft dann bei + 50° in flacher Schale ab. — Dieses Eiweiss ist völlig löslich, beginnt bei 59°,5 zu coaguliren, verbrennt ohne Rückstand, reagirt schwach sauer, wird aber durch kohlensaure Alkalien unter Austreibung von Kohlensäure völlig neutralisirt. Die Analysen gaben 52,88—52,70 C, 7,19—7,06 H, 15,55 N, also dieselbe Zusammensetzung wie Dumas u. Cahours. (*Comptes rendus XVIII. p.* 700—702.)

Bildung von Buttersäure aus Fibrin. Lässt man nach Wurtz Fibrin in der Sommerwärme liegen, so wird es in 8 Tagen völlig flüssig, riecht nach faulem Käse und coagulirt beim Erhitzen. Man kann das Eiweiss durch basisch essigs. Blei ausfällen. Die andern Producte dieser Fäulniss sind Ammoniak, Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure. Letztere lässt sich durch Destillation der mit Wasser verdünnten gefaulten Flüssigkeit mit Schwefelsäure, Sättigung des Destillats mit kohlens. Bleioxyd, Auflösung des gebildeten weichen Bleisalzes in Alkohol, Fällen dieser Lösung mit Wasser, Wiederauflösen des Niederschlags in schwachem Weingeist, Zersetzung durch Aetzkali, Filtriren und Behandeln des Filtrats mit wasserfreier Phosphorsäure rein abscheiden. Auch wenn man Fibrin im Oelbade mit Kalikalk auf 160—180° erhitzt, erhält man unter Entwicklung von Ammoniak u. s. w. ein Kalisalz einer flüchtigen fetten Säure, welche, durch Phosphorsäure abgeschieden, die Charaktere der Buttersäure zeigt. (*Comptes rendus XVIII. p.* 704.)

Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen. Kemp hat schon den Schwefel in Proteinverbindungen dadurch bestimmt, dass er Sauerstoff bei hoher Temperatur über die Körper leitete und die gebildete schweflige Säure in concentrirte Salpetersäure leitete, die entstandne Schwefelsäure dann bestimmte wie gewöhnlich. Man kann diese Methode auch mit Mineralsubstanzen brauchen, es ist aber jedenfalls noch besser, den Sauerstoff in *statu nascenti* einwirken zu lassen, wodurch sogleich Schwefelsäure gebildet wird. Man mengt also das Schwefelmetall mit etwa seinem 3fachen Gewichte geschmolznen chlorsauren Kali, bringt das Gemenge in eine 6 Zoll lange Verbrennungsröhre, darüber eine Schicht reines chlors. Kali, lässt die erforderlichen Wege zur Gasentwicklung offen und erhitzt nun mit der doppelzügigen Spirituslampe, von oben anfangend. Ist die Oxydation vollendet, so lässt man erkalten, wäscht den Inhalt der Röhre mit Salpetersäure in einer Digerirflasche und setzt diese auf ein Sandbad. Nach kurzer Zeit erhält man eine klare Lösung, welche die Metalle und allen Schwefel als schwefels. Kali enthält, während die Kieselerde am Boden bleibt. (*Chem. Gaz.* 1844. *p.* 214.)

Jodhaltige Conferven. Die Conferven mancher Thermalquellen — meist Arten von *Anabaina* werden empirisch äusserlich gegen Kröpfe, Drü-

Digitized

sen u. s. w. angewendet. Henry hat die Conferven der Quellen von Vichy, Néris und Evaux untersucht und in allen kleine Quantitäten eines alkalischen Jodürs aufgefunden. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 181—183.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Das pharmaceutische Institut zu Dresden.

Den 14. October d. J. beginnt in unserm Institute ein neuer Lehrcursus, und wir eröffnen dieses denjenigen Herren Pharmaceuten, welche dasselbe zu besuchen gedenken.

Nachdem die bisher so günstigen Resultate unserer Bemühungen die hohe Examinations-Commission zu Dresden überzeugt haben, welche Ansprüche dieselbe zeitgemäss zu machen berechtigt ist, können wir aber, um den Ruf unserer Anstalt zu erhalten, nur denjenigen Aufnahme versprechen, welche hinreichende Vorkenntnisse, Schulbildung und praktisch-pharmaceutische Befähigung besitzen, und mit Fleiss und Eifer dem Studium der wissenschaftlichen Pharmacie sich widmen wollen. Diejenigen dagegen, welche eine gründliche wissenschaftliche Ausbildung von selbstständigem Werthe dem beschränkten und einseitigen Zwecke der zu bestehenden Prüfung unterordnen, können wir nur dahin empfehlen, wo man ihren Wünschen entgegen zu kommen befliissen ist.

Fr. Holl, Dr.
O. B. Abendroth, Dr.

Anzeige.

Von mehrern soliden und zahlungsfähigen Käufern bin ich beauftragt, denselben Apotheken zum Ankauf vorzuschlagen. Ich bitte darauf bezugnehmende Apothekenbesitzer sich gefälligst an mich zu wenden.

J. M. Büchler, *Apotheker*,
Vorsteher der pharmaceutischen Versorgungsanstalt in Breslau, Reusche Strasse, No. 11.

Bei **August Schmid** in **Jena** ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Dietrich, Dr. D., **Zeitschrift für Gärtner, Botaniker u. Blumenfreunde.** gr. 4. Dritter Band 5s Heft. Mit 6 illum. Kupfertafeln. 1/2 Thlr.

Dessen, Deutschlands kryptogam. Gewächse. 1r Band 3s Heft, **Laubmoose** 2s, oder Deutschlands Flora, 6ten Bandes 3s Heft. gr. 8. Mit 25 illum. Kupfertafeln. 2 1/2 Thlr.

Der 1ste bis 3te Bd. dieses Werks mit 670 illum. Kupfertafeln kostet 43 Thlr.

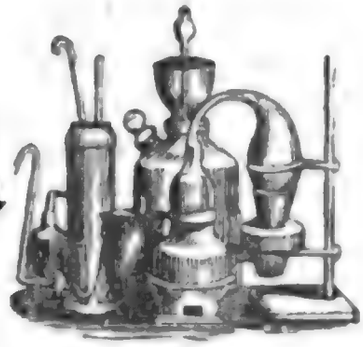
Dessen, Encyklopädie der Pflanzen, enthaltend die Beschreibung aller bis jetzt bekannten Pflanzen, welche durch mehr als 20,000 Abbildungen erläutert werden. gr. 4. II. Bd. 7te Lieferung. Mit 6 Kupfertafeln. illum 1 2/3 Thlr., schwarz 27 1/2 Sgr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.



24. Juli 1844. **№ 32.**

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die verschiednen Zustände der Titansäure, von H. Rose. — Wittstein über die Verbindungen der Milchsäure mit den Oxyden des Eisens. — Darstellung narkotischer Extracte, von Scheidemandel. — Russischer Knochenleim oder Eschweger Knochenleim, analysirt vom Pharmaceut W. Frenzel. — Ueber die rationelle Zusammensetzung des Oxamids und der Amide überhaupt, von Völckel.

KL. MITTH. Färbung von Colophonium durch Aloësäure. — Neue Injectionsmasse. — Entdeckung der Verfälschung des Jalappenharzes mit Guajakharz. — Verfälschung der Milch mit Gehirnsubstanz. — Neue schwefelsaure Doppelsalze. — Löslichkeit des schwefelsauren Kalks in Wasser. — Einwirkung der Oele auf Zink. — Verfälschtes Opium. — Verfälschter Kermes. — Einwirkung alkalischer Chlorüre auf Calomel. — Krystallisirtes Bleioxyd.

Ueber die verschiednen Zustände der Titansäure, v. H. Rose.

Wenn Titansäure in einer starken Säure, z. B. in Schwefelsäure oder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst ist, so wird sie aus der mit Wasser verdünnten Auflösung durch Ammoniak vollständig gefällt. Zeigen sich im Waschwasser durch Reagentien keine Spuren jener Säuren mehr, in denen die Titansäure aufgelöst war, so ist auch diese vollständig frei von ihnen.

Die durch Ammoniak gefällte Titansäure ist sowohl im feuchten Zustande, als auch nach dem Trocknen vollständig in Säuren löslich; die Auflösung kann mit kaltem Wasser verdünnt werden, ohne sich zu trüben. Aber zur vollständigen Löslichkeit ist es durchaus nothwendig, dass die Titansäure mit kaltem Wasser ausgesüsst, und dass auch beim Trocknen derselben keine höhere Temperatur angewandt worden sei; sie muss deshalb über Schwefelsäure vollständig getrocknet werden. Hat man diese Vorsichtsmaassregeln nicht beobachtet, so ist die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig klar, und erscheint beim Verdünnen mit Wasser mehr oder weniger opalisirend. Es bildet sich durch Aussüssen der durch Ammoniak gefällten Titansäure durch heisses Wasser, oder beim Trocknen derselben vermittelst erhöhter Temperatur etwas von einer in Säuren nicht löslichen Modification der Titansäure.

Da bei der Behandlung des wasserfreien flüssigen Titanchlorids mit Wasser eine bedeutende Wärme entsteht, so ist die Auflösung desselben nicht klar, sondern trübe. Lässt man hingegen das Titanchlorid so allmälig sich vom Wasser auflösen, dass jede Temperaturerhöhung dabei vermieden wird, so erhält man eine klare Auflösung.

Ist die durch Ammoniak gefällte Titansäure über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet worden, so ist sie Titansäurehydrat. Aber ausser Wasser enthält sie immer noch Ammoniak; freilich nur in geringer Menge. Den Ammoniakgehalt verliert sie indessen nicht durch das sorgfältigste Auswaschen mit kaltem Wasser. Glüht man das vollkommen ausgewaschne Titansäurehydrat, so entweicht mit den Wasserdämpfen auch Ammoniak. Der Verf. fand in einem Versuche 1,62 p. c. NH_3.

Es ist schwer den Wassergehalt im Titansäurehydrat zu bestimmen. Die mit Ammoniak gefällte Titansäure wurde über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, wozu ein langer Zeitraum erfordert wurde. Sie verlor dann ferner noch an Gewicht, wenn sie über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht wurde. Die Wassermengen, die R. in mehrern Versuchen durchs Erhitzen des Hydrats erhielt, waren nicht dieselben. Man erhielt 11,35; 12,41; 12,67 und 12,81 p. c. Wasser, und ohne Hülfe der Luftpumpe 15,00; 18,52 und 16,37 p. c. Von diesem Wassergehalte müssen indessen noch 2,47 p. c. Ammoniumoxyd (1,62 p. c. Ammoniak entsprechend) abgezogen werden, so dass also das Titansäurehydrat im Hundert besteht aus:

2,47	Ammoniumoxyd
9,84	Wasser
87,69	Titansäure
100,00	

Das Wasser enthält 8,75 Th., die Titansäure 34,82 Th. Sauerstoff; letztere also vier Mal so viel Sauerstoff als das Wasser.

Wird das Titansäurehydrat beim Ausschluss der Luft erhitzt, so wird es schwärzlich. Diese schwärzliche Farbe könnte wohl einer anfangenden Reduction zugeschrieben werden, welche durch den Ammoniakgehalt hervorgebracht wird. Beim Zutritt der Luft geglüht, wird das Hydrat bräunlich, und die Stücke zeigen dann einen ziemlich starken Glanz.

Die mit Ammoniak gefällte Titansäure zeigt beim Glühen eine Feuererscheinung, gleich dem Chromoxyd. Sie ist um so schwächer, je mehr die gefällte Titansäure mit heissem Wasser ausgesüsst worden ist.

Diese Feuererscheinung findet statt, wenn auch die Titansäure beim Ausschluss der Luft und in einer sauerstofffreien Atmosphäre, wie z. B. in Wasserstoffgas, geglüht wird. Beim Erhitzen beim Zutritt der Luft findet vor dem Eintreten der Feuererscheinung keine höhere Oxydation, wie beim Chromoxyd, statt, obgleich R. aus einigen Versuchen schliessen muss, dass es noch eine höhere Oxydations-

stufe des Titans, als die Titansäure geben kann. Bisweilen, wenn die Titansäure lange erhitzt, aber nicht bis zum Glühen gebracht worden war, findet beim nachherigen Glühen keine Feuererscheinung statt.

Sowohl das Titansäurehydrat, als auch die über einer Spirituslampe geglühte Titansäure zeigen unter dem Mikroskope keine krystallinische Structur, sondern erscheinen unter demselben glasartig. Es ist bekannt, dass die mit Ammoniak gefällte Titansäure nach dem Glühen aufhört in verdünnten Säuren auflöslich zu sein, und dass nur durch längere Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure sie sich in derselben auflöst.

Wenn Titansäure in Säuren aufgelöst und die Auflösung mit Wasser verdünnt worden ist, so kann bekanntlich die Titansäure durchs Kochen der Auflösung zum Theil, bisweilen auch vollständig gefällt werden. Es ist gleichgültig, ob hierbei eine durch Ammoniak gefällte Titansäure nach ihrer Auflösung in verdünnten Säuren angewandt wird, oder eine geglühte Titansäure nach ihrer Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, oder nach dem Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali, und Auflösung der geschmolzenen Masse, oder eine in Säuren bewirkte Auflösung von titansaurem Alkali, durch Schmelzung irgend einer Modification der Titansäure mit kohlensaurem feuerbeständigen Alkali erhalten, oder endlich eine Auflösung von Titanchlorid in Wasser; denn alle diese Auflösungen enthalten dieselbe Modifiation der Titansäure. Die Ausscheidung der Titansäure, welche in der Auflösung in Säuren als Base enthalten ist, erfolgt, indem sie durch das Wasser, das in diesem Falle als eine stärkere Base auftritt, gefällt wird. Derselbe Erfolg, der bei der Fällung des Wismuth-, Antimon- und Quecksilberoxyds in der Kälte statt findet, zeigt sich bei der Titansäure, dem Eisenoxyd und vielen andern schwachen Basen erst beim Kochen.

Es glückt nicht, die Titansäure, wenn sie in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Auflösung mit Wasser verdünnt ist, vollständig durchs Kochen zu fällen. Wohl aber geschieht diess, wie diess auch schon Berzelius vor längerer Zeit bemerkt hat, wenn sie in Schwefelsäure aufgelöst ist, und die Auflösung verdünnt angewandt wird. Es gehört aber ein sehr anhaltendes Kochen dazu, um die Titansäure gänzlich zu fällen. Eine solche gefällte Titansäure lässt sich mit reinem Wasser, auch mit heissem, vollständig aussüssen, ohne dabei milchicht durchs Filtrum zu gehen, was bekanntlich bei der durchs Kochen aus der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit erhaltenen im hohen Grade der Fall ist.

Die durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Titansäure unterscheidet sich wesentlich von der durch Ammoniak niedergeschlagenen. Sie hat ihre leichte Löslichkeit in Säuren verloren, ähnelt dadurch der geglühten Titansäure, und ist, wie diese, besonders nur durchs Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure löslich.

Diese beiden Modificationen der Titansäure, die durchs Kochen und die durch Ammoniak aus den Auflösungen gefällte, verhalten sich zu einander, wie die beiden bekannten Modificationen des Zinnoxyds.

Digitized by Google

Die durch Ammoniak gefällte Titansäure ist dem aus seinen Auflösungen, namentlich aus der des Zinkchlorids, durch Ammoniak niedergeschlagenen Zinnoxyd in seiner leichten Auflöslichkeit in verdünnten Säuren ähnlich, und unterscheidet sich nur besonders dadurch von ihm, dass es sich vollkommen durch Wasser aussüssen lässt, was beim Zinnoxyde nicht der Fall ist, das beim Auswaschen sich aufzulösen anfängt. Die durchs Kochen gefällte Titansäure ähnelt dem durch Salpetersäure erhaltenen Zinnoxyd, welches, wie jene, in verdünnten Säuren sich nicht auflöst.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Modificationen der Titansäure zeigt sich auch bei dem Glühen beider. Die durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällte Säure zeigt beim Glühen keine Feuererscheinung und bleibt weiss. Erhitzt erscheint sie zwar citronengelb, wird aber bei dem Erkalten wiederum weiss, eine Erscheinung, die sich bei vielen weissen Metalloxyden zeigt. Die durch Ammoniak gefällte Säure hingegen erscheint nach dem Glühen immer bräunlich, und diese bräunliche Farbe ist ihr wesentlich. Sie ist bei dieser geglühten Titansäure bald mehr, bald weniger dunkel.

In der Natur kommt die Titansäure in drei verschiedenen Formen vor, welche trotz ihrer Abweichungen nach wiederholten Untersuchungen des Verf. reine Titansäure, mit nur wenig (im Rutil circa 1 p. c., in den andern noch weniger) Eisenoxyd vermischt, enthalten. Es sind 1) Rutil; röthlichbraun; verhält sich wie geglühte Titansäure, verändert sich im heftigsten Glühen, selbst in Sauerstoffgas nicht; spec. Gewicht 4,239—4,255. 2) Brookit, durch zwei und zwei gliedrige Krystallform vom vorigen verschieden; spec. Gewicht 4,128—4,165. Verhält sich auch, wie geglühte Titansäure; glüht man ihn aber anhaltend, so steigt sein spec. Gew. auf 4,17—4,19. 3) Anatas; kommt blau, braun, gelblich und röthlich vor; zie blaue Farbe rührt nicht von Titanoxyd her; das Pulver ist stets weiss und verhält sich wie geglühte Titansäure, mit Kohle gemengt und im Chlorgas zum Rothglühen erhitzt, giebt es flüssiges Titanchlorid. Spec. Gew. 3,912—3,927. Durch anhaltendes Glühen erhöht sich das spec. Gew. des Anatas allmälig bis auf 4,2 und darüber.

Die hier bemerkte merkwürdige Vermehrung des spec. Gewichts durch Glühen, wodurch Anatas und Brookit in Rutil überzugehen scheinen, kommt auch bei der künstlichen Titansäure vor.

Wird Titansäure durch Ammoniak gefällt, die Fällung ganz vollkommen ausgesüsst, getrocknet und dann durch eine Spiritusflamme möglichst kurze Zeit schwach geglüht, so hat sie das spec. Gewicht des Anatas.

Die Titansäure, welche R. zu diesen Versuchen anwandte, war theils aus Rutil, theils aus Iserin oder andern Abänderungen des Titaneisens bereitet worden. Ersterer wurde gewöhnlich als feines Pulver mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser aufgelöst; letzteres wurde zuerst durch Schmelzen mit Schwefel und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure von der grössten Menge seines Eisengehal-

Digitized by Google

tes befreit, worauf die erhaltene Titansäure ebenfalls mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wurde. Aus den Auflösungen wurde die Titansäure durch anhaltendes Kochen gefällt, und die gefällte Titansäure von der kleinen Menge des Eisenoxyds auf die Weise gereinigt, dass man sie mit Schwefelammonium, wodurch sie schwärzlich wurde, darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelte und endlich mit Wasser vollkommen aussüsste. Die Titansäure wurde darauf in concentrirter Schwefelsäure durchs Erhitzen aufgelöst, die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt, filtrirt, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit sehr vielem kalten Wasser vollkommen ausgesüsst.

Eine auf diese Weise erhaltene Titansäure enthielt indessen noch eine höchst geringe Menge von Eisenoxyd, weshalb die grössern Mengen von Titansäure, nach Berthier, aus der Auflösung in zweifach schwefelsaurem Kali oder in Schwefelsäure durch Ammoniak gefällt wurden, wobei man ein Uebermaass des Fällungsmittels vermied, darauf Schwefelammonium hinzusetzte, und gasförmige schweflige Säure so lange hindurchleitete, bis die Titansäure vollständig weiss erschien, worauf dieselbe ausgesüsst wurde. So vortrefflich indessen diese Methode auch ist, um die Titansäure vollkommen rein darzustellen, so eignet sie sich nicht zu einer quantitativen Trennung, indem immer etwas Titansäure mit dem Schwefeleisen aufgelöst wird. Die erhaltne Titansäure wurde wiederum in Schwefelsäure aufgelöst, was in diesem Falle unter Entwicklung von schwefliger Säure geschieht. Löst man beträchtliche Mengen von Titansäure durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale auf, so erhält man endlich einen ganz dicken Syrup, der zu einem harten Leime erstarren kann. Er löst sich leicht im kalten Wasser auf, aber nicht vollständig, wenn nicht ein Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugefügt worden war. Aus der mit vielem Wasser verdünnten Auflösung wurde durch ein Uebermaass von Ammoniak die Titansäure gefällt.

Wurde die Titansäure auf die oben angeführte Weise sehr schwach geglüht, so schwankten die spec. Gewichte zwischen 3,899 und 3,96.

In frühern Zeiten erhielt der Verf. einmal eine Titansäure durch Fällung mit Ammoniak, die ein noch niedrigeres specifisches Gewicht als Anatas zeigte, nämlich 3,655—3,66.

Wird die Titansäure mit dem spec. Gewicht des Anatas einer stärkern und länger anhaltenden Hitze ausgesetzt, so vermehrt sich ihr specifisches Gewicht. R. hat gefunden, dass zwar eine sehr hohe Temperatur diese Umänderung befördert, dass es aber auch darauf ankommt, eine sehr lange anhaltende höhere Temperatur anzuwenden. Denn er hatte fast dieselben Erfolge, wenn er die Titansäure sehr lange durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge in der Rothgluth erhielt, als wenn er dieselbe einer Weissglühhitze zwischen Coaks in einem stark ziehenden Windofen aussetzte.

Im ersten Falle stieg das spec. Gew. bis auf 4,206, während das nach der zweiten Methode erreichte Maximum 4,210 war.

Digitized by Google

Es wurde endlich die Titansäure dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt. Hierdurch sinterte sie sehr stark zusammen, schmolz aber nicht, und erhielt eine ähnliche braunrothe Farbe, wie durch Weissglühhitze, ganz ähnlich der Farbe, wie sie der Rutil zeigt. Das spec. Gew. dieser Titansäure fand sich in ganzen Stücken = 4,229.

Aber dieses war noch nicht das wahre spec. Gewicht dieser geglühten Titansäure. Obgleich die stark zusammengesinterten Stücken lange und anhaltend mit Wasser gekocht worden waren, so müssen sie doch nicht ganz luftfrei gewesen sein, denn das spec. Gewicht des Pulvers war höher, nämlich 4,244 u. 4,254.

Es ist diess das höchste spec. Gewicht, welches die Titansäure durchs Glühen erhalten kann. — R. glaubt auch, dass in diesem Falle das Feuer des Porcellanofens weniger durch seine intensive Hitze, als durch seine lange Dauer den Erfolg hervorgebracht hat.

Sowohl die durchs Coaksfeuer, als auch die durch die Hitze des Porcellanofens geglühte Titansäure hatte eine bedeutend dunkelbraunere Farbe, als die der Hitze der Spirituslampe ausgesetzte, obgleich letztere ein nur unbedeutend geringeres specifisches Gewicht haben kann, wie wenigstens die durch Coaks erhitzte Titansäure. Diese dunklere Farbe rührt nicht von einer höchst kleinen Beimengung von zu Titanoxyd reducirter Titansäure her, denn die dunkelbraune Farbe wird nicht lichter durchs Glühen in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas. Die dunkelbraune Farbe ist die des Rutils. Aber die Titansäure ist auch durch lange anhaltendes und heftiges Erhitzen Rutil geworden, der von allen Modificationen der Titansäure das höchste spec. Gewicht hat.

Wir sehen also, dass die künstlich bereitete Titansäure durch schwaches Erhitzen den Zustand des Anatas annimmt, und aus diesem, durch stärkeres und lange anhaltendes, durch den Zustand des Brookits endlich in den des Rutils übergeht.

Eine durchs Kochen aus einer schwefelsauren Auflösung gefällte Titansäure, welche nur bis zum Gelbwerden erhitzt worden war, zeigte ein specifisches Gewicht von 3,671. Sie war aus Rutil bereitet worden. Derselbe war durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali in Wasser aufgelöst worden, die Auflösung war so lange gekocht, bis alle Titansäure gefällt worden war. Der Niederschlag wurde darauf nach dem Auswaschen mit Schwefelammonium behandelt, und das gebildete Schwefeleisen durch Chlorwasserstoffsäure entfernt.

Eine Titansäure, welche aus Iserin erhalten worden war, zeigte bei frühern Untersuchungen ein specifisches Gewicht von 3,955, also ähnlich dem des Anatas. — Der Iserin war zuerst mit Schwefel zusammengeschmolzen und aus der geschmolzenen Masse durch Chlorwasserstoffsäure der grösste Theil des Eisens entfernt worden, worauf die erhaltne Titansäure durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali in Wasser aufgelöst, mit Ammoniak gefällt, wieder in Schwefelsäure gelöst und aus der schwefelsauren Auflösung durchs Ko-

Digitized by Google

chen vollständig niedergeschlagen worden war. Sie enthielt etwas mehr Eisen, als die zum ersten Versuche angewandte Titansäure.

Da die Titansäure aus der schwefelsauren Auflösung durch Kochen als basisch schwefelsaure Titansäure gefällt wird, so schrieb R. die verschiedene Farbe, welche sie gegen die durch Ammoniak gefällte Säure nach dem Glühen zeigt, einen, wenn auch nur kleinen Gehalt von Schwefelsäure zu, der vielleicht durchs Glühen nicht gänzlich entfernt sein konnte. Zu den folgenden Versuchen wurde daher die durchs Kochen aus der schwefelsauren Auflösung gefällte Säure mit Ammoniak ausgesüsst, und nach dem Trocknen mit kohlensaurem Ammoniak so lange schwach erhitzt, bis sie gelb wurde. Beim Erhitzen über der Spirituslampe kam nur der unterste Theil des Platintiegels zum schwachen Glühen, Nach dem Erkalten war sie vollkommen weiss, quoll aber, mit Wasser angerührt, bedeutend auf. Sie zeigte ein specifisches Gewicht von 3,882. Sie war frei von Schwefelsäure und Eisen. Eine andere Menge, auf dieselbe Weise gewonnene Titansäure zeigte das specifische Gewicht 3,902.

Diese Titansäure wurde über der Spirituslampe bis zum starken Glühen gebracht, und eine halbe Stunde in demselben unterhalten. Sie verlor dadurch einige Milligramme am Gewicht, bekam einen sehr schwachen, fast unbedeutenden Stich ins Gelbliche nach dem Erkalten, und quoll mit Wasser angerührt, nicht mehr auf. Sie hatte ein specifisches Gewicht von 4,2074, also dem des Rutils sehr nahe. Dieselbe Titansäure wurde darauf durch Kohlenfeuer einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Sie hatte dadurch in der Farbe sich nicht verändert; das specifische Gewicht war 4,219. Als diese Titansäure dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde, veränderte sie sich dadurch nicht an Gewicht; sie war dadurch sehr lose zusammengesintert, und ihre Farbe wurde gelblich. Sie ähnelte dem Pulver des geglühten Anatas. Ihr spec. Gewicht zeigte sich 4,183.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass die durchs Kochen gefällte Titansäure auf eine ähnliche Weise durch anhaltende Temperaturerhöhung verdichtet wird, wie die durch Ammoniak niedergeschlagene. Dass die im Feuer des Porcellanofens geglühte Säure ein leichteres spec. Gewicht zeigte, als die durch Kohlenfeuer erhitzte, ist freilich eine Thatsache, die damit im Widerspruche ist; der Versuch muss aber wiederholt werden. Bei dem Brookit hatte R. etwas Aehnliches gefunden.

Wenn wir aber diess annehmen, so ist das ganz verschiedene Ansehen beider Arten von Titansäure und die weisse Farbe der durchs Kochen gefällten bemerkenswerth. Wenn man durch Ammoniak gefällte, mit kaltem Wasser ausgesüsste und unter der Luftpumpe vollkommen getrocknete Titansäure in zusammenhängenden harten Stücken mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, so erleiden nur die innern Theile der Stücke, welche nicht von der Schwefelsäure durchdrungen waren, beim Glühen die Feuererscheinung und werden braun, während die äusseren sie nicht zeigen und weiss bleiben. (*Poggend. Ann. LXI. p.* 507—531.)

Wittstein über die Verbindungen der Milchsäure mit den Oxyden des Eisens.

Milchsaures Eisenoxydul. Es bildet weisse, etwas ins Grünliche spielende, luftbeständige krystallinische Rinden oder Körner, welche unter dem Mikroskope als Zusammenhäufungen von geraden rectangulären Säulen erscheinen, einen süsslicheisenartigen Geschmack besitzen und sich schwer im Wasser lösen. Von kochendem Wasser sind 12 Theile, von kaltem (15° C. haltendem) Wasser 48 Theile nöthig, um 1 Theil des Salzes aufzulösen. Die Auflösungen haben einen Stich ins Gelbgrüne und reagiren schwach sauer. Verdünnter Weingeist nimmt ganz geringe Mengen, starker dagegen nichts von dem Salze auf. In der Hitze behandelt, bietet es keine bemerkenswerthen Erscheinungen dar; es bläht sich etwas auf, schwärzt sich unter Ausstosung eines dicken, weissen, sauer reagirenden Rauches, welcher nach verbrennendem Weinstein riecht, und hinterlässt nach längerm Glühen des Rückstandes an der Luft reines Eisenoxyd.

Die Zusammensetzung wird zu Fe O, $\bar{L}$ + 3 aq angegeben, und dies ist richtig. 10 Gran Krystalle lieferten nämlich 2,71 Gran Eisenoxyd.

Erhitzt man eine Auflösung des Salzes in einem enghalsigen Kolben zum Kochen, so fängt sie schon nach ein paar Minuten an sich gelbbräunlich zu färben; setzt man jetzt zu einer Probe derselben Schwefelcyankalium, so entsteht keine Veränderung. Bei weiterm Kochen aber wird die Flüssigkeit bräunlich getrübt von sich ausscheidendem Eisenoxyd, und diess ist auch zugleich der Zeitpunkt, wo ein Theil Eisen als Oxyd aufgelöst vorhanden ist.

Ganz anders verhält sich aber die Auflösung des Oxydulsalzes, wenn man sie an offner Luft, z. B. in einem Uhrglase, erhitzt. Sie trübt sich dann nicht im Mindesten und trocknet endlich zu einer unkrystallisirbaren, schmutzig gelbgrünen, harzartig spröden durchsichtigen Masse ein, die sich in Wasser wieder vollständig auflöst, an der Luft nach und nach zu einem Syrup zerfliesst, und — wie zu erwarten war — neben dem Oxydul- auch Oxydsalz enthält.

Aus diesem Verhalten erklären sich dann die ungleichen, oft geringen Ausbeuten, welche man bei der Darstellung des milchsauren Eisenoxyduls erhält; es kommt nämlich alles darauf an, einen lange dauernden Einfluss der Wärme und Luft auf die Auflösung möglichst zu vermeiden, widrigenfalls ein grosser Theil des Salzes durch höhere Oxydation für die Krystallisation und mithin ganz verloren geht. Es genügt aber nicht, eine solche höher oxydirte Salzlauge durch Behandeln mit Eisenfeile in Oxydulsalz zurückzuführen, denn mit der höhern Oxydation des Eisens ist auch eine Färbung resp. theilweise Veränderung der Milchsäure eingetreten, welche sich nicht so leicht beseitigen lässt und die Erzielung eines reinen weissen Salzes erschwert.

Milchsaures Eisenoxyduloxyd. Ueber das Verhalten der Milchsäure zu Eisenchlorid und Ammoniak sind schon einige That-

Digitized by Google

sachen bekannt, welche der Verf. bestätigen und zugleich noch mit einigen neuen vermehren kann.

Als er einige Tropfen Eisenchloridlösung mit eben so vielen Tropfen Milchsäure versetzte, und dann Ammoniak im Ueberschuss hinzubrachte, entstand anfangs keine Trübung, aber eine dunkelgelbrothe Färbung, und nach ein paar Minuten ein bräunlicher Niederschlag. Dieser verschwand sogleich durch neuen Zusatz von Milchsäure, und bei abermaliger Uebersättigung mit Ammoniak blieb wieder alles klar, bis sich nach einigen Minuten die Trübung von Neuem zeigte. Am folgenden Tage wurde filtrirt. Das Filtrat war farblos; nach mehrtägigem Stehen hatten sich daraus einige bräunliche Flocken abgesetzt, aber nachdem diese geschieden, erfolgte selbst innerhalb mehrerer Wochen und auch durch Erwärmen keine Trübung mehr, obgleich noch ein Theil Eisen aufgelöst war, denn Schwefelammonium erzeugte darin einen schwarzen Niederschlag. — Wurde in diesem Versuche die Flüssigkeit sogleich nach dem Zusatze des Ammoniaks erwärmt, so enstand die Trübung (Ausscheidung von Eisenoxydhydrat) allemal sogleich, und in dem Filtrate fanden sich nur leise Spuren von Eisen.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wurde, nach gehörigem Zusatz von Milchsäure, durch Ammoniak weder merklich dunkler gefärbt, noch erfolgte bei längerm Stehen oder Erwärmen eine Trübung, obgleich sich nach und nach eine Portion Oxydsalz bildete.

Wird frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in Milchsäure eingetragen, so löst es sich, besonders beim Erwärmen, in reichlicher Menge auf. Die in der Hitze mit dem Oxyde gesättigte Säure ist dunkelgelb wie eine concentrirte Auflösung von Eisenchlorid. Ammoniak präcipitirt daraus alles Eisen in Form eines braunen Niederschlages; wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit bis zum Syrup verdunstet, und dieser einige Tage lang in die Kälte gestellt, so schiesst derselbe zu warzigen Gruppen von milchsaurem Ammoniak an. Kaliumeisencyanid bewirkt eine bläuliche Trübung, was die Gegenwart von Oxydul anzeigt. Es war also klar, dass ein Theil Milchsäure etwas Eisenoxyd zu Oxydul reducirt hatte. Die Verbindung verdient daher, genau genommen, nicht den Namen milchsaures Eisenoxyd, sondern milchsaures Eisenoxyduloxyd, und die Milchsäure gleicht in diesem Verhalten den übrigen nicht flüchtigen, mehr basischen, stickstofffreien organischen Säuren, von denen nach Wackenroder's Beobachtung auch keine reinen Eisenoxyd-, sondern nur Eisenoxyduloxydsalze existiren. — Während nun aber die nicht flüchtigen organischen Körper im Allgemeinen die Fällung des Eisens durch Ammoniak verhindern, so macht hiervon die Milchsäure wiederum eine Ausnahme und nähert sich hierin der Essigsäure, welche dahingegen das Eisenoxyd nicht reducirt.

Wird die Auflösung des milchsauren Eisenoxyduloxyds abgedampft, so hinterlässt sie eine ähnliche gelblichgrüne Masse, wie man sie beim Abdampfen des Oxydulsalzes an freier Luft erhielt.

Digitized by Google

Die Analyse dieses Salzes wurde folgendermaassen angestellt: Man löste 48 Gran der im Sandbade längere Zeit getrockneten harzigen Masse in Wasser auf, setzte etwas Salzsäure hinzu (weil W. gefunden, dass die blosse Auflösung durch Schwefelwasserstoff auch eine Portion Eisen fallen lässt) und leitete Schwefelwasserstoff hinein. Es entstand sogleich eine starke milchige Trübung von Schwefel, welcher unter den gehörigen Vorsichtsmaassregeln gesammelt und getrocknet wurde. Sein Gewicht betrug 1,94 Gran; diese entsprechen 9,43 Eisenoxyde und 38,72 Gran wasserfreiem milchsauren Eisenoxyde. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis zum Syrup verdunstet, wieder mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt. Der dadurch entstandene grünlichbraune Niederschlag ward von der ammoniakalischen Flüssigkeit (welche jetzt durch Schwefelammonium nur noch leise Spuren von Eisen zu erkennen gab) getrennt, gewaschen und geglüht. Er wog 11,06 Gran; werden hiervon obige 9,43 Gran abgezogen, so bleiben 1,63 Oxyd für das Oxydulsalz. Diese 1,63 Oxyd repräsentiren 1,46 Oxydul und 4,83 Gr. wasserfreies milchsaures Eisenoxydul. Das Salz enthält also:

Milchsaures Eisenoxydul	4,83	1	9,77
Milchsaures Eisenoxyd	38,72	3	81,13
Wasser	4,45	12	9,10
	48,00		100,00

(*Buchn. Repert. XXXIII. p.* 171—181.)

Darstellung narkotischer Extracte, von Scheidemandel.

Der Verf. beschreibt seine Methode, die er besonders zu Bereitung dieser Extracte in kleinen Mengen empfiehlt, mit folgenden Worten:

In hiesiger Nähe (Creussen) kommen *Hyoscyamus*, *Belladonna*, *Digitalis*, *Conium* etc. wild vor; ich lasse daher diese Gewächse zur gehörigen Zeit sammeln, sorgfältig trocknen, und wende sie hierauf zur Bereitung des Extractes folgendermaassen an:

Das Kraut z. B. von Hyoscyamus getrocknet, lasse ich bei ganz gelinder Ofenwärme so austrocknen, dass es durch das Pferdepulversieb zu stossen ist, und schlage dann das ganz feine Pulver wieder davon ab. Das nun so gewonnene gröbliche Pulver gebe ich in einen eine Maass haltenden Glastrichter, den ich unten mit etwas lockerer Baumwolle versehen habe und lege auf das Pulver ein Blatt weisses Filtrirpapier und auf dieses eine Schichte zuvor mit Salzsäure gereinigten und gut ausgewaschenen Sandes, den ich nach jeder Bereitung mit Wasser auswaschen, trocknen und wieder zu diesem Behufe aufbewahren lasse. In den Trichter gehen gerade 4 Unzen gröbliches Hyoscyamus-Pulver. Nachdem ich nun so alles vorgerichtet habe, gebe ich Weingeist von 30 p. c. nach und nach in der

Digitized by Google

Menge auf, dass das Hyoscyamus-Pulver bis auf die Hälfte des Trichters durchdrungen wird. Nun höre ich auf und sehe in einer halben Stunde den ganzen Trichter langsam durchdrungen und so den alkoholischen Auszug in ganz dunkelgrünen Tropfen in das untergesetzte Glasgefäss abfallen. Wenn das Abtropfen nachlässt, beginne ich wieder mit dem Aufgiessen von kleinen Portionen Weingeist und zwar ½ Unze je alle ¼ Stunde. Fange ich mit der ganzen Vorrichtung Vormittags 9 Uhr an, so kann ich Abends so weit sein, den letzten Rest Alkohol zugeben zu müssen, wobei ich im Ganzen 18 Unzen Weingeist verbraucht habe. Nun lege ich Abends eine Glastafel auf den Trichter und fange am andern Morgen mit dem Aufgiessen von reinem Wasser an und zwar in Portionen von einer Unze, je nachdem das Abtropfen oder Verdrängen der alkoholischen Lösung erfolgt. Diess wird nun so lange fortgesetzt, bis die abfallenden Tropfen nicht mehr grün, sondern braun, d. h. als wässrige Extractlösung abzufallen beginnen. Sobald nun diese Veränderung eintritt, wird das untergesetzte Gefäss, den alkoholischen Auszug enthaltend, mit einem andern leeren Gefässe vertauscht, und ersteres abgenommene gut verschlossen. Der in diesem abgenommenen Glase gewonnene alkoholische Auszug ist von ausgezeichnet schöner grüner Farbe mit dem bekannten widerlichen Geruche nach Hyoscyamus.

Mit dem begonnenen wässrigen Aufgusse wird den Tag über spielend fortgefahren, bis die abtropfende Flüssigkeit anfängt durchsichtig zu werden, worauf ich nochmals Wasser aufgiesse, die Glastafel auf den Trichter lege und so das Ganze die Nacht über dem ruhigen Abtropfen überlasse.

Während nun der wässrige Auszug in Thätigkeit ist, filtrire ich die alkoholische Extractsolution von dem sich ausgeschiedenen Wachse ab und destillire in dem kleinen Dampfapparate * den Alkohol so weit ab, dass ungefähr noch einige Unzen rückständig sind. Den schönen grünen dicklichen Auszug giesse ich dann in eine Porcellanschale, setze den ebenfalls bis zur Syrupsdicke abgedampften wässrigen Auszug hinzu und dampfe dann das Ganze bei gelinder Spiritusflamme zur gehörigen Consistenz ab, worauf ich ein Extract erhalte, das sich in Wasser mit schön grüner Farbe vollkommen löst und gewiss an Wirkung nichts zu wünschen übrig lässt.

Eben so verfahre ich mit *Extr. Belladonnae*, *Digitalis*, *Conii* etc. etc. und kann jedem Herrn Collegen in kleineren Orten diese Methode deswegen empfehlen, weil sie bei dem geringen Bedarf ein sicheres und zugleich wirksames Ergebniss, sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht gewährt.

Von 4 Unzen gröblichem Hyoscyamus-Pulver erhielt ich immer ℥j ʒvj Extract. (*Buchn. Rep. XXXIII. p.* 58—61.)

---

* Dieser Apparat ist der bekannte kleine Dampfapparat von dem Zinngiesser Gundermann in Nürnberg.

Russischer Knochenleim, oder Eschweger Knochenleim, analysirt vom Pharmaceut W. Frenzel.

Unter beiden Namen kommt in neuerer Zeit eine Sorte Tischlerleim in den Handel, die sich durch ihre viel stärker bindende Eigenschaft vor allen übrigen bisherigen Leimsorten auszeichnet. Mit $^2/_3$ dieses Leims erreichen die Techniker dasselbe Resultat, wie mit einem Theile der ältern Leimsorten. Man hielt den Niederschlag, der sich beim Kochen grösserer Mengen dieses sogenannten Knochenleims nach einiger Zeit ausscheidet, bisher für phosphorsaure Kalkerde, Knochenerde. Der Verf. stellte sich, um die chemische Beschaffenheit dieses neuern Handelsartikels zu ergründen, die Aufgaben: Erstens, diesen Niederschlag aus genannter Leimsorte gänzlich isolirt darzustellen, und Zweitens: den eigentlichen Leim wieder in seine ursprüngliche Normalform zurückzuführen.

Der russische oder Eschweger Knochenleim zeigte, in rectificirtem Terpenthinöl von 0,882 spec. Gew. gewogen, ein spec. Gew. von 2,06. Es wurden nun 960 Gran dieses Leims mit einer hinreichenden Menge nicht destillirten, sondern Brunnenwassers erweicht u. gleichförmig gekocht; denn destillirtes Wasser wurde in diesem Falle aus dem Grunde nicht genommen, weil sehr praktische Techniker die Erfahrung gemacht haben, dass ein mit gewöhnlichem Regenwasser (also noch nicht einmal mit destillirtem Wasser) gekochter Leim sich in ihrer Praxis nicht immer so brauchbar bewährt hat, als ein mit gemeinem Wasser gekochter. Er waren im Ganzen zur völligen Abscheidung dieses feinen Niederschlags 8 preuss. Quart Wasser und eine Zeit von 8 Wochen nöthig.

Der sorgfältig gesammelte und völlig getrocknete Niederschlag ergab in 960 Granen Knochenleims 83,75 Gr. feste Bestandtheile.

Die dadurch erhaltenen völlig hellen 8 preuss. Quart Leimwasser aber ergaben nach dem Eindampfen eine concentrirte Leimauflösung, die in ihrem Verhalten zu chemischen Reagentien, namentlich zu Alkohol und zu Chlor*, keinen Unterschied von der eines Normalleims zeigte. Ein anderer Theil dieser Leimauflösung ergab nach dem fernern Eindampfen, Ausgiessen und Trocknen eine Leimtafel, die auch in ihrem Aeussern nicht den geringsten Unterschied von den schlechtern Leimsorten zeigte.

Ein Theil des 83,75 Gran wiegenden Niederschlags liess bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron in der innern Löthrohrflamme sogleich durch die bekannten Reactionen die Gegenwart des Bleis erkennen, während im analytischen Gange auf nassem Wege, wobei genau der Methode H. Rose's gefolgt wurde, sich Spuren von Kalk, in Menge aber Kohlensäure zeigten. Die Menge der letztern und die Gegenwart des Bleis waren wohl der sicherste Beweis für die Existenz des Bleiweisses im Niederschlage. Bei der quantitativen Analyse wurde

---

* Die fernern finden sich im 3ten Bande von Schubart's techn. Chemie Seite 515.

Digitized by Google

das Blei als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt, und durch Rechnung folgendes Resultat gefunden:

79,76 Gran kohlensaures Bleioxyd,
3,99 Gran Kalk, organ. Theile u. s. w.

83,75 Gran Niederschlag.

Es wurden nun 11 Theile einer ordinairen Leimsorte mit Wasser erweicht, einige Male aufgekocht und mit einem Theile sehr fein geriebenen Bleiweisses gleichförmig gemischt. Nach dem Verdampfen des Wassers und völligem Austrocknen wurde eine Leimtafel erhalten, die im rectificirten Terpenthinöl von 0,882 spec. Gew. gewogen, ein spec. Gew. von 2,08 zeigte.

Das spec. Gew. des nach der Analyse bereiteten Leims betrug	2,08
Das spec. Gew. des analysirten russ. Knochenleims	2,06
	0,02

eine sehr geringe Differenz.

Nach dem einstimmigen Urtheile mehrerer sehr tüchtigen Techniker entspricht dieser Leim im praktischen Leben vollkommen der unter dem Namen von russ. oder Eschweger Knochenleim im Handel vorkommenden, verhältnissmässig sehr theuren Leimsorte. Nach den Beobachtungen des Verfassers geht das Bleiweiss keine chemische Verbindung mit dem Leime ein, sondern wird nur sehr gleichförmig mechanisch im Leime vertheilt. (*Originalmittheilung.*)

Ueber die rationelle Zusammensetzung des Oxamids und der Amide überhaupt, von Völckel.

Die übliche Ansicht über die Constitution der Amide ist bekannt. Völckel hält es für wahrscheinlich, dass das Oxamid vielmehr Cyanoxydhydrat $= C_2NHO + HO$, d. h. die der rothen Verbindung von Cyan und Schwefelwasserstoff, dem Schwefelcyan-Schwefelwasserstoff ($C_2NHS + HS$) entsprechende Sauerstoffverbindung. Es erklärt sich daraus, warum letztere Verbindung durch Säure Schwefelwasserstoff und, wie das Oxamid, Oxalsäure und Ammoniak giebt. Ferner kann als Beweis dafür angesehen werden, dass sich unter Feuererscheinung Cyankalium bildet, wenn man nach Löwig Oxamid mit Kalium erwärmt.

Der Verf. hat durch Vermischen warmer wässriger Lösungen von Oxamid und essigsaurem Bleioxyd Niederschläge erhalten, die ein nicht constantes Gemenge von Oxamid, basisch oxals. Bleioxyd und Oxamid-Bleioxyd sind. Der Bleioxydgehalt variirt zwischen 40—70 p. c., die vorhandne Oxalsäure kann selbst bei Annahme des höchst basischen Salzes nur etwa die Hälfte des Bleioxyds sättigen. Die Elementaranalyse ergab nun, dass, nach Abzug des oxals. Bleioxyds, eine Verbindung vorhanden sei, welche aus Oxamid *minus* 1 Atom

Digitized by Google

Wasser, *plus* 2 At. Bleioxyd bestehe. Indessen sind die Resultate nicht scharf.

Das oxalsaure Ammoniak zerlegt sich nun nach dem Verf. in der Hitze so: $NH_4O, C_2O_3 = 4HO + C_2N, C_2N$ u. $2HO$, treten aber in *statu nascenti* zu Oxamid zusammen. Auf solche Weise mag Oxamid öfter bei Zersetzungen als Zwischenproduct gebildet werden. Ameisensaures Ammoniak C_2HO_3, NH_4O giebt auf gleiche Art $4HO + C_2HN$. Eine ähnliche Betrachtung wird bei allen sogenannten Amidverbindungen stattfinden können. In der That ist kein Grund vorhanden, diese Verbindungen ganz zu sondern, da auch andere Körper, z. B. Amygdalin u. Asparagin, unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien Ammoniak und eine Säure geben. Die sogenannten Amidverbindungen der Metalle lassen sich wohl aber am besten erklären, als Ammoniakverbindungen, in denen jedoch der Wasserstoff des Ammoniaks z. Th. durch ein Metall vertreten wird, eine Betrachtungsweise, die keine innere Unwahrscheinlichkeit hat*. (*Pogg. Annal. LXI. p.* 623—636.)

Kleinere Mittheilungen.

Färbung von Colophonium durch Aloësäure. Die Aloësäure hat nach Barreswil die sonderbare Eigenschaft, beim Zusammenschmelzen mit Colophonium eine so intensiv blaue Masse zu geben, dass einige Decigramme Aloësäure und etwa 20 Gr. Colophonium hinreichen, um 1 Pfund Talg zu färben. Diess liesse sich für Injectionsmassen benutzen. (*Journ. de Pharm.* 1843. *Juin p.* 450.)

Neue Injectionsmasse. Lenoir und Barreswil haben die Eigenschaft eines Gemenges von Oelsäure mit etwas rauchender Salpetersäure allmälig hart zu werden, mit Glück bei Injectionen benutzt. Doch bleibt noch die Schwierigkeit der Färbung, da die rauchende Salpetersäure die Farbe zerstört, nur die natürliche gelbe Farbe der Masse und die schwarze durch Kohle konnte bis jetzt erreicht werden. (*J. de Pharm.* 1843. *Juin p.* 451.)

Entdeckung der Verfälschung des Jalappenharzes mit Guajakharz. Gobley hat verschiedene Versuche damit gemacht und gefunden, dass man das Guajakharz am besten durch Aether entdeckt. Reines Jalappenharz ist völlig unlöslich in Aether, und der Verfasser hat sich direct überzeugt, dass man durch Schütteln von 1 Gr. des gepulverten Harzes mit 15 Gr. Aether und Abdampfung des abgesonderten Aethers noch $^1/_{1000}$ Guajakharz im Jalappenharze nachzuweisen in Stande ist. (*J. de Pharm.* 1843. *Juin p.* 461—463.)

Verfälschung der Milch mit Gehirnsubstanz wird nach Soubeiran u. Henry am besten dadurch entdeckt, dass man den sich oben ab-

---

* Auch neuerdings von Favre in seinen Untersuchungen mehrer Ammoniakdoppelsalze benutzt worden ist.

Digitized by Google

scheidenden Rahm mit Aether auszieht, den ätherischen Auszug verdampft und den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser kocht. War Gehirn vorhanden, so lässt sich in der Flüssigkeit Phosphorsäure nachweisen. (*Journ. de Pharm.* 1842. *Mars p.* 222.)

Neue schwefelsaure Doppelsalze. Arnott hat solche mit schwefelsaurem Natron und den schwefels. Salzen von Magnesia, Zink, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Manganoxydul durch blosse Vermischung der Lösungen und Abdampfung derselben bei Temperatur über 100° dargestellt; bei niedern Temperaturen bilden sie sich nicht; sie sind alle luftbeständig bis 100° C, dagegen durch kaltes Wasser zersetzbar. Die Salze mit Magnesia, Zink und Eisenoxydul enthalten 4, die andern beiden 2 Aeq. Wasser. Das Kupfersalz zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung einer basischen Verbindung. (*Chem. Gaz.* 1844. *p.* 115.)

Löslichkeit des schwefelsauren Kalks in Wasser. Lassaigne hat darüber neuerdings wieder Versuche angestellt, und unter Anwendung natürlichen blättrigen Gypses, gefunden, dass 1 Th. Gyps bei + 10° 332,3 Theile, bei 100° gerade eben so viel Wasser zur Auflösung braucht. Nach Berzelius sind 462 Theile erforderlich. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 129.)

Einwirkung der Oele auf Zink. Audouard hat sich durch directe Versuche überzeugt, dass reines Olivenöl bei längerm Stehen in Zinkgefässen selbst in der Kälte ziemlich viel Zink auflöst. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 211.)

Verfälschtes Opium. Nestler hat ein Opium erhalten, welches mit 20 p. c. zerhackten Mohnblättern gemengt war. Auch ein mit vielem Stärkmehl versetztes Opium ist ihm vorgekommen. (*Journ. de Ch. méd.* 1844. *p.* 144.)

Verfälschter Kermes. Lacassin hat einen häuflichen Kermes untersucht, welcher grösstentheils aus Eisenoxyd und Lampenruss bestand und nur sehr wenig Kermes enthielt. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 98.)

Einwirkung alkalischer Chlorüre auf Calomel. Larocque hat diesen Gegenstand wieder vorgenommen. Aus seinen Versuchen ergiebt sich, dass Calomel durch alkalische Chlorüre in der Kälte durchaus nicht in Sublimat verwandelt werde, wohl aber in der Siedhitze; Salmiak bewirkt die Verwandlung schon bei gewöhnlicher Temperatur; der gebildete Sublimat lässt sich stets durch Aether ausziehen. Die alkalischen Chlorüre vermögen aber kleine Mengen von Calomel aufzulösen, welche durch Schwefelwasserstoff nachweisbar sind. Wendet man jodhaltige Chlorüre an, so bildet sich Chlorjodquecksilber. (*J. de Pharm.* 1843. *Juill. p.* 9—16.)

Krystallisirtes Bleioxyd erhält man nach Behrens leicht, wenn man eine neutrale Bleizuckerlösung mit Aetzammoniak in grossem Ueberschuss versetzt, die Lösung filtrirt und in einem wohlverschlossenen Glase in die Sonne setzt. Man erhält bald durchsichtige, erst farblose, später gelbliche Kryställchen. Im Dunkeln krystallisirt aus der angegebenen Lösung ein basisches Bleisalz. (*J. de Pharm.* 1843. *Juill. p.* 18.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige
für die Herren Apotheker und Apothekergehülfen.

Aus eigener Erfahrung ist mir bekannt, mit wie vielen Unannehmlichkeiten und Kostenaufwande es oft verknüpft ist, sowohl für meine Herren Collegen als die Herren Gehülfen, wenn jene einen Gehülfen brauchen, oder diese eine Stelle suchen.

Ich beabsichtige eine Anstalt zu gründen, welche diese Uebelstände durch Billigkeit der Bedingungen und Reellität der Handlungsweise möglichst beseitigen soll, wenn sowohl meine Herren Collegen, so wie die Herren Gehülfen mir das nöthige Vertrauen schenken wollen.

Die Einrichtung wird von der Art sein, dass die Herren Principale Auskunft über disponible Gehülfen, und die Herren Gehülfen Nachweisungen der vacanten Stellen stets erhalten können, und zwar unter folgenden Bedingungen:

1) Die Herren Principale, bei welchen Gehülfenstellen offen sind, werden ersucht, mich davon unter Angabe der Bedingungen zu benachrichtigen. Für diese Anzeige wird **nichts** gezahlt, die Vacanz aber allen Stellen suchenden Gehülfen nachgewiesen. Bei erfolgter Besetzung bitte jedoch um gefällige Nachricht, damit die Stelle nicht ferner als vacant fortgeführt wird.
2) Die Herren Gehülfen, welche Stellen suchen, wollen ihrer Mittheilung 1 Thlr. beifügen, wofür ihnen alle vacante Stellen nachgewiesen werden. Sollte diese erste Nachweisung keinen Erfolg haben, so werden ihnen noch ¼ Jahr lang etwa später eintretende Vacanzen kostenfrei nachgewiesen.
3) Sollten die Herren Principale eine Nachweisung der disponibeln Gehülfen wünschen, so erhalten sie eine solche gegen Einsendung von 1 Thlr., und es steht ihnen dann frei, entweder einen der Herren selbst zu engagiren, oder durch mich diess bewirken zu lassen.
4) Ist auf die eine oder andere Weise eine Stelle besetzt, so zahlt der Herr Gehülfe bei einem Gehalt bis 60 Thlr. 1 Thlr., von 60—100 Thlr. 2 Thlr., über 100 Thlr. 3 Thlr. an mich.

In gleicher Art werde ich ein Nachweisungs-Bureau zum An- und Verkauf von Apotheken einrichten, und zwar in der Art:

1) Jeder der Herren Collegen, welche ihre Apotheken zum Verkauf stellen wollen, hat der Anzeige davon mit den nöthigen Erläuterungen über Preis etc. 5 Thlr. beizufügen, wofür eine einmalige Bekanntmachung in den Berliner Zeitungen erfolgt;
2) für eine in Folge dieser Anzeige erfolgte Nachfrage wird kostenfreie Auskunft über die ausgebotene Apotheke ertheilt, wobei sich jedoch der Nachfragende verpflichtet, im Falle der Kauf zu Stande kommt, an mich bis 10,000 Thlr. des Kaufpreises 5 Thlr., über 10,000 Thlr. aber ½ Thlr. *pro mille* zu zahlen.
3) Wünscht Jemand ein Verzeichniss der zum Verkauf stehenden Apotheken, so sind dafür 2 Thlr. mit einzusenden, wofür ihm dieselben ½ Jahr lang mitgetheilt werden, jedoch gleichfalls unter der ad 2 gestellten Bedingung.

Alle Mittheilungen und Zusendungen erbitte ich mir portofrei.

Ich bemerke nur noch, dass ich zur Empfangnahme von Aufträgen stets bereit bin und dieselben mit möglichster Schnelle und Pünktlichkeit besorgen werde.

Storkow, im Regierungs-Bezirke **Potsdam**, im Juli 1844.

Der Apotheker Lautsch.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

31. Juli 1844. № 33.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über die Buttersäure, von PELOUZE u. GÉLIS. — Untersuchung von WARBURG's Fiebertropfen, von WINCKLER. — Ueber die Auflöslichkeit der Metalle in schwefels. Eisenoxyd u. Eisenchlorid, von J. NAPIER. — Ueber Extractbereitung, von BURIN. — Ueber einige Chlorkohlenstoffverbindungen, von KOLBE.

KL. MITTH. Ueber die grünen Theesorten des Handels. — Ueber Cyangold, von JOHN CARTY. — Ueber Cyanverbindungen des Goldes und Silbers, von CLASSFORD u. NAPIER. — *Racine de Cohate.* — Ueber den Zinn- u. Bleigehalt der Schwefelsäure, von DUPASQUIER. — Trennung des Arseniks vom Antimon nach BEHRENS. — Bildung des Jodoforms u. abnorm. Krystallisation des Jodkaliums. — *Graines de Siconde* u. *Huile de Chalef.* — Einige Versuche über *Digitalis purpurea.* — Verfälschte Bernsteinsäure. — Mit Zucker verfälschtes Strychnin.

Untersuchungen über die Buttersäure, von PELOUZE und GÉLIS *.

Bildung der Buttersäure durch Gährung des Zuckers. Bekanntlich haben alle Substanzen, welche durch eine eigenthümliche Art der Gährung in Milchsäure übergehen können, die Zusammensetzung dieser Säure, oder unterscheiden sich nur durch mehr oder weniger Wasser. Dennoch hat schon DESFOSSES beobachtet, dass bei der milchsauren Gährung etwas Wasserstoffgas entwickelt wird, und ein Gleiches haben die Verf. oft beobachtet. Die Verfolgung dieses Umstandes leitete die Verf. auf eine neue Art von Gährung, welche sich aus der milchsauren Gährung entwickelt, und deren Product Buttersäure ist. Diese Gährung tritt stets nach der milchsauren Gährung auf und die Buttersäure entsteht durch Zerstörung der Milchsäure. Alle Substanzen, welche Milchsäure liefern, krystallysirbarer und unkrystallisirbarer Zucker, Traubenzucker, Milchzucker, Dextrin, können auch Buttersäure geben. Am billigsten ist natürlich Stärkezucker, mit welchem die Verf. ihre Versuche vorzugsweise anstellten. Wie bei der Milchgährung ist natürlich auch hier die Gegenwart einer Basis, um die Flüssigkeit neutral zu erhal-

* Bereits vorläufig den Hauptresultaten nach mitgetheilt.

Digitized by Google

ten, wesentliche Bedingung des Fortgangs. Die Verf. finden es aber mit Recht bequemer, zu diesem Ende nicht doppeltkohlens. Natron anzuwenden, sondern einen Ueberschuss von Kreide, den man ein für allemal hinzusetzen kann, weil das Uebermaass unlöslich und indifferent ist. Fernere Bedingung dieser Gährung ist eine Temperatur von + 10—40° C und die Gegenwart einer stickstoffigen Substanz; am besten eignen sich Käsestoff und Getreidekleber.

Löst man ein bekanntes Gewicht von Zucker in so viel Wasser, dass die Lösung 8—10° B. wiegt, setzt etwa die Hälfte vom Gewicht des Zuckers Kreide und etwas Käsestoff oder Kleber (im trocknen Zustande 8—10° p. c. des Zuckers) hinzu und stellt das Gemenge an einen warmen Ort, wobei es ganz gleichgültig ist, ob man es verschliesst oder offen lässt, so wird die Flüssigkeit bald trübe, zähe und schleimig (welcher Zustand allemal den Anfang macht), nimmt den Geruch nach saurer Milch an und verliert die Süssigkeit. Versetzt man sie jetzt mit Alkohol, so fällt dieser eine weiche Substanz von den Eigenschaften des Gummis, und essigs. Blei giebt einen reichlichen Niederschlag. Mit der Zeit nimmt nun die Zähigkeit der Masse wieder ab, die Gasentwicklung steigert sich, die Kreide wird merklich aufgelöst, einzelne Krystalle erscheinen und bald erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von krystallinischem milchsaurem Kalk. Treibt man nun den Versuch noch weiter, so löst sich der milchsaure Kalk wieder auf, die Flüssigkeit wird wieder klar und enthält nach einigen Wochen, wenn alle Gasentwicklung beendigt ist, im Wesentlichen nur buttersauren Kalk. — Nicht immer folgen sich doch die Erscheinungen so regelmässig, häufig greifen die Perioden in einander über und die zur Beendigung des Ganzen erforderliche Zeit variirt von 6 Wochen bis zu 3 Monaten und mehr. Die Verf. haben solche Quantitäten in Arbeit genommen, dass sie 20—25 Kil. buttersauren Kalk erhielten.

Obgleich man immer die Bildung von Mannit als der schleimigen Gährung wesentlich anzusehen pflegt, haben die Verf. doch nie die Bildung desselben bemerkt. Milchzucker geht ohne schleimige Gährung in Milchsäure über, er hat aber ganz dieselbe Zusammensetzung, wie die bei der schleimigen Gährung entstehende schleimige Substanz. Es scheint also, als ob die Bildung eines Körpers von der Form $C_{24} H_8 O_{10}$ allemal der Bildung der Milchsäure vorangehen müsse. — Man meint gewöhnlich, dass der zu Einleitung der milchsauren Gährung erforderliche Käse einen gewissen Grad der Oxydation an der Luft erreicht haben müsse; die Verf. haben jedoch mit jedem käuflichen Käse dieselben Resultate erlangt. Man kann auch den Zucker geradezu in Milch (1—1½ Litre per Kilogr.) auflösen, und die Lösung bis zu 10° B. verdünnen. Der angewendete Kleber war blos durch Auswaschen von Weizenmehl in einem Tuche erhalten. — Dass die gebildete Buttersäure nicht aus dem Käse herrühren kann, bedarf nach dem Obigen keines Beweises.

Ausser dem buttersauren Kalk enthält die Flüssigkeit zuletzt noch s milchsauren und ein wenig essigsauren Kalk; destillirt man sie,

so erhält man Spuren von Alkohol und eine riechende Substanz in sehr keiner Menge. — Die entwickelten Gase sind Kohlensäure und Wasserstoffgas; letzteres bildet anfänglich nur 10—15 p. c. der ganzen Gasmenge, steigt aber bis 55—60 p. c. Es scheint aber nicht, als ob die stärkere Wasserstoffentwicklung auch der stärkern Buttersäurebildung entspreche.

Darstellung der Buttersäure aus dem Kalksalze. Man zertheilt 1 Kilogr. buttersauren Kalk in 3—4 Kil. Wasser, dem man 3—400 Gr. Salzsäure zusetzt und destillirt, bis etwa 1 Kil. übergegangen ist. Das Destillat wird mit Chlorcalcium versetzt, wobei es sich in 2 Schichten trennt; die untere enthält das Wasser, die Essigsäure und die Salzsäure; die obere ist die Buttersäure. Man nimmt letztere ab und destillirt sie für sich. Die ersten Parthien des Destillats sind mehr oder weniger wässrig, der Kochpunkt steigt schnell auf 164°, wo er stationär bleibt. Was bei dieser Temperatur destillirt, ist concentrirte Buttersäure. Man bricht ab, wenn nur noch ein kleiner, mit Farbstoff, Chlorcalcium und buttersaurem Kalk gemengter Rückstand übrig ist. Die concentrirte Säure wird nur durch Kochen von etwas Salzsäure befreit und dann nochmals destillirt. Sie ist dann rein *. Die zuerst übergegangene wässrige Säure kann zu Darstellung von Salzen oder, mit Chlorcalcium gemengt, zu Abscheidung einer neuen Menge von Buttersäure dienen.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Buttersäure: Farblose, durchsichtige, sehr bewegliche Flüssigkeit von Essig- und Buttergeruch und sehr saurem Geschmack; löslich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Holzgeist; bei 164° kochend und unverändert destillirbar. Der Dampf brennt mit blauer Flamme. Bei — 20° wird sie nicht fest, aber in der durch ein Gemenge von Kohlensäure und Aether erzeugten Kälte krystallisirt sie in grossen farblosen und durchsichtigen Blättern. Das spec. Gew. ist = 0,963 bei + 15° C. Die Buttersäure löst Fette in grosser Menge auf. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie erst in der Hitze und auch da nur wenig zersetzt. Das spec. Gew. des Dampfes wurde 3,23—3,37 gefunden, die Rechnung fordert, bei Annahme 4facher Condensation, nur 3,09. Die Analysen der concentrirtesten Säuren gaben:

C	54,40			8	=	600,0	54,54
H	9,22	9,00	9,00	8	=	100,0	9,07
O				4	=	400,0	36,39
						1100,0	100,00

Das durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalze erhaltne Silbersalz enthält 55,8—55,3 p. c. Silber, woraus das Atomgewicht der Buttersäure 987,1—989,7. Die Elementaranalyse gab:

* Das beste Mittel, Essigsäure in der Buttersäure zu entdecken, ist, die Säure mit kohlens. Kali zu sättigen und mit arseniger Säure zu erhitzen; der Alkarsingeruch verräth die Essigsäure.

C	24,42	8	24,59
H	3,61	7	3,58
O		4	
Ag	55,30	1	

Das berechnete Atomgewicht der wasserfreien Buttersäure $C_8 H_7 O_3$ ist 987,5.

Buttersäure und Chlor. Lässt man einige Tropfen Buttersäure in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche fallen, so entwickelt sich viel Salzsäure und die Gefässwände bedecken sich mit Krystallen, welche Oxalsäure enthalten. Daneben entsteht eine gelbliche zähe Flüssigkeit, welche eine chlorhaltige Säure ist. Man bereitet diese Säure am besten und ohne Bildung von Oxalsäure als Nebenproduct, wenn man etwa 40 Grm. Buttersäure in einem Kugelapparate im directen Sonnenlicht mit trocknem Chlorgas behandelt, nach Beendigung der mehrere Tage dauernden Operation auf 80—100° erhitzt und die Salzsäure durch einen Strom von Kohlensäuregas verjagt. 100 Th. Buttersäure gaben 173—178 Th. der neuen Säure. Die Rechnung fordert 178. Die neue Säure ist zähe, farblos, schwerer als Wasser, vom Geruch der Buttersäure, fast unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, fast ohne Veränderung destillirbar, mit grüner Flamme brennbar. Mit Kali, Natron und Ammoniak giebt sie leichtlösliche, mit Silber ein schwerlösliches Salz. Sie enthält 30,79 C und 4,02 H; die Formel $C_8 H_5 Cl_2 O_3$, HO fordert 30,61 C und 3,82 H. Durch Behandlung ihrer alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure bei gelinder Wärme erhält man eine in Wasser und kalter Kalilauge fast unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, welche 39,4 C und 4,95 H enthalten, was der Formel $C_8 H_5 Cl_2 O_3$, $C_4 H_5 O$ entspricht.

Unterwirft man diese Säure noch lange der Einwirkung des Chlors im intensiven Sonnenlichte, so erhält man zuletzt eine in weissen rhombischen Prismen krystallisirbare Säure, welche bei 140° schmilzt, unzersetzt destillirbar, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leichtlöslich ist, ebenfalls wie Buttersäure riecht und ein schwerlösliches Silbersalz giebt. Sie entspricht der Formel $C_8 H_3 Cl_4 O_3$, HO (0,982 gaben 0,161 Wasser und 0,786 Kohlensäure). Die alkoholische Lösung dieser Säure giebt bei Behandlung mit Schwefelsäure unmittelbar eine krystallinische Masse, welche in der Wärme zerfliesst und sich in 2 Schichten trennt, deren schwerere der Aether der neuen Säure ist.

Jod löst sich mit Hülfe der Wärme in Buttersäure, krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus. Man bemerkt jedoch dabei die Bildung von ein wenig Jodwasserstoff.

Buttersaure Salze: Das Kalksalz löst sich leicht in kaltem Wasser und scheidet sich in der Siedhitze fast vollständig in Prismen ab. Es verliert sehr leicht sein Krystallwasser. Bei trockner Destillation giebt es unter andern auch ein wohlriechendes Oel. s bei 140° getrocknete Salz enthält 26,5 p. c. Kalk (Atomgewicht Säure 987,7.).

Das Barytsalz krystallisirt leicht in durchsichtigen platten Prismen mit 18,83 p. c. (4 At.) Krystallwasser. Es schmilzt unter 100° ohne Wasserverlust.

Das Kalisalz ist deliquescirend und gibt mit Silbersalzen u. Quecksilberoxydulsalzen weisse glänzende Schüppchen.

Das Silbersalz lässt sich leicht auswaschen u. trocknen, es zersetzt sich in der Hitze ganz ruhig, der geglühte Rückstand ist aber nur an der Oberfläche reines Silber, und man muss ihn daher in Salpetersäure von Neuem auflösen und glühen.

Das Bleisalz, durch doppelte Zersetzung bereitet, ist flüssig, sehr schwer, lässt sich leicht auswaschen. Bei 130° getrocknet ist es $= C_8 H_7 O_3, PbO$.

Das Kupferoxydsalz ist sehr schwer löslich, es bildet einen bläulichen Niederschlag, der aus siedendem Wasser krystallisirt erhalten werden kann; es enthält 2 At. Wasser, von denen es nur das eine in der Wärme abgiebt.

Das Magnesiasalz ist leichtlöslich, in kleinen, weissen, der Borsäure ähnlichen Blättchen krystallisirbar, mit 5 At. Wasser, welche in der Wärme alle fortgehen.

Das Ammoniaksalz ist deliquescirend wie das Kalisalz.

Buttersaurer Aether. Die Buttersäure allein ätherificirt den Alkohol nur schwierig, durch einen Zusatz von Schwefelsäure, etwa die Hälfte vom Gewichte der Buttersäure, wird jedoch die Aetherbildung fast augenblicklich bewirkt, und die Flüssigkeit theilt sich in 2 Schichten, deren leichtere der Buttersäureäther ist, an Gewicht der angewandten Buttersäure gleich. Diese Aetherbildung wird merkwürdigerweise durch die Gegenwart von Wasser, dessen Menge selbst die der Schwefelsäure übersteigen kann, nicht verhindert. — Der mit Wasser gewaschne, über Chlorcalcium getrocknete u. destillirte Aether ist eine farblose, sehr bewegliche, entzündliche, ananasartig riechende, in Wasser wenig, in Alkohol u. Holzgeist unbeschränkt lösliche, bei 110° kochende Flüssigkeit, welche von Alkalien selbst in der Siedehitze nur langsam zersetzt wird. Spec. Gewicht des Dampfes 4,04.

Buttersaurer Holzäther wird eben so gebildet, er ist dem vorigen ganz ähnlich, kocht bei 102°. Specifisches Gewicht des Dampfes 3,52.

Buttersäure und Glycerin. Erwärmt man ein Gemenge von Buttersäure, Glycerin und Schwefelsäure und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich ein leichtes gelbliches Oel ab, welches in Wasser nicht, aber in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man durch ein Gemenge von Buttersäure u. Glycerin Chlorwasserstoffgas leitet. Bei Behandlung mit Kalilauge giebt sie Glycerin und buttersaures Kali. Sie scheint also künstliches Butterfett oder Butyrin zu sein, doch wollen die Verf. über die Identität derselben mit dem Butyrin, welches noch nicht rein dargestellt und analysirt ist, nicht entscheiden. Man erhält 60—70 p. c. vom Gewichte der angewendeten Buttersäure. Die Verbindung hält

kleine Mengen Salzsäure oder Schwefelsäure zurück, hat stets einen Geruch und scharfen Geschmack. (*Annal. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. X. p.* 434—456.)

Untersuchung von Warburg's Fiebertropfen, v. Winckler.

Der Verf. ist nicht der kürzlich von Maclagan ausgesprochenen Ansicht, dass dieses Fiebermittel von der Beberrurinde bereitet werde, denn es enthält einerseits Chinin und zweitens keinen Gerbstoff. Es scheint vielmehr alles darauf hinzudeuten, dass es ein alkoholischer Auszug der ächten Angusturarinde ist, welchen man mit schwefelsauren Chinin und *Spir. Angelicae comp.* oder etwas Aehnlichem versetzt hat. Zieht man 1 Th. Angustura dreimal mit 3 Th. Weingeist von 70 p. c. bei gelinder Wärme aus, und versetzt 240 Gr. dieser Tinctur mit 10 Gr. schwefels. Chinin und 50 Gr. *Spir. theriacalis* oder *Spir. Angelicae compositus*, so erhält man ein den Warburg'schen Tropfen äusserst ähnliches Mittel.

Das Präparat stellt eine dunkel gelblichrothbraune, neutrale Flüssigkeit dar; in beiden dem Verf. zugekommenen Gläschen davon fand sich eine geringe Menge eines gelblichweissen Absatzes vor, welcher, durchs Filter getrennt und in gelinder Wärme getrocknet, ein undeutlich krystallinisches Pulver von bitterm Geschmack darstellte. Der Geruch der Flüssigkeit ist eigenthümlich, balsamisch-kampherartig, und erinnert unwillkührlich an den des *Spiritus theriacalis* der ältern Pharmakopöen; ist aber auch dem des *Spiritus Angelicae compos.* der preuss. Pharmakopöe sehr ähnlich. Der Geschmack ist sehr stark und unangenehm bitter, ziemlich lange andauernd, balsamisch-kampherartig, dem eines weingeistigen Chinaauszuges nur wenig entsprechend. Bei Annäherung an die Flamme der Weingeistlampe entzündet sich die Flüssigkeit leicht, brennt mit weisslichblauer, nur wenig leuchtender Flamme, und hinterlässt zuletzt einen dicklichen Rückstand, welcher, stärker erhitzt, sich bräunt, der Flamme genähert sich wieder entzündet, und zuletzt, unter Hinterlassung einer sehr porösen Kohle, verbrennt. Nach dem vollständigen Verbrennen dieser Kohle hinterbleibt eine unwägbare Spur eines weisslichen feuerbeständigen Rückstandes. Bei dieser Zersetzung der Masse ist, sobald sich dieselbe stark bräunt, der charakteristische Geruch nach verbrennendem Chinin nicht zu verkennen.

Wird die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser vermischt, so bildet dieselbe ein blassbräunlichgelbes Gemisch, aus welchem sich sogleich eine beträchtliche Menge einer harzähnlichen Substanz in Flocken von derselben Farbe ausscheidet. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit erschien völlig klar, von intensiv gelber Farbe und sehr bitterem Geschmack. Das Filtrat verhält sich gegen Reagentien, wie folgt:

Eisenchlorid bewirkte sogleich Verdunklung der Farbe ins Dunkelgelbbraune, ohne Trübung und Niederschlag; auch

Digitized by Google

nach längerer Zeit hatte sich das Gemisch nicht merklich getrübt, und eben so wenig einen Niederschlag ausgeschieden.

Durch Brechweinstein wurde sogleich eine ziemlich beträchtliche weissgelbe Trübung verursacht, welcher in kurzer Zeit ein feinflockiger Niederschlag von derselben Farbe folgte.

Jodsäure war Anfangs ganz ohne sichtbare Einwirkung, und erst nach längerer Zeit schied sich ein unbedeutender gelblichweisser, pulveriger Niederschlag aus.

Gerbstoff schied sogleich einen sehr beträchlichen, gelblichweissen, flockigen Niederschlag aus.

Thierleim verhielt sich völlig indifferent.

Chlorbaryum erzeugte augenblicklich eine ziemlich beträchtliche weisse Trübung, welcher sehr bald ein weisser, schwerer, pulveriger Niederschlag folgte, der sich in freier Salpetersäure nicht löste, und leicht als schwefelsaurer Baryt erkannt wurde.

Durch einen Destillationsversuch wurde der Alkoholgehalt bestimmt und zu ungefähr 71 Gewichtsprocenten gefunden. Der Destillationsrückstand war in Weingeist löslich und beim Verdunsten erhielt man einen dunkelgelbbraunen, äusserst bitter schmeckenden Rückstand, aus welchem Aether eine kleine Menge einer sehr bittern, sich weder wie ein Chinaalkaloid noch wie Chinovasäure verhaltenden Substanz auszog, während Harz ungelöst blieb. Das Chinin wurde auf folgende Art ermittelt: 200 Gr. der Flüssigkeit wurden mit der gleichen Gewichtsmenge 80procentigen Weingeists gemischt, und diese Mischung Anfangs mit 60 Gr. frisch bereiteten Kalkhydrats und später noch unter Zusatz von eben so viel reiner Thierkohle, unter öfterm Umschütteln einige Stunden in gelinder Wärme digerirt. Das Kalkhydrat färbte sich sogleich intensiv bräunlichgelb, unter starker Entfärbung der Flüssigkeit. Nach beendigter Digestion wurde der Kalkniederschlag durchs Filter getrennt, wiederholt mit Weingeist ausgewaschen, und sämmtliche weingeistige Flüssigkeiten, zuvor vereinigt, in gelinder Wärme bis auf ungefähr 100 Gr. abgedampft. Beim Erkalten bis — 6° R. schied die sehr bitter schmeckende, nur wenig gefärbte Flüssigkeit keine Spur von Cinchonin aus, hinterliess aber, alsdann in gelinder Wärme vollständig ausgetrocknet, einen blassgelblich gefärbten, harzähnlichen Rückstand, welcher sich fast unlöslich in Wasser zeigte, in Aether und Weingeist aber gleich löslich war, und eben so löste sich derselbe, unter Absheidung einer unwägbaren Spur Rückstandes, sehr leicht in verdünnter Schwefelsäure. Dieser Rückstand betrug, völlig ausgetrocknet, 5,5 Gr., wurde als ganz reines Chinin erkannt, und lieferte mit der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure sehr schön krystallisirtes neutrales schwefelsaures Chinin, welches, in Wasser gelöst und durch Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in saures Salz umgewandelt, sogleich das so charakteristische blaue Opalisiren des sauren schwefelsauren Chinins im hohen Grade beobachten liess.

Zur Controle wurde nun der bei der Destillation der Flüssigkeit erhaltne Rückstand mit destillirtem Wasser, dem 30 Gr. sehr ver-

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure beigemischt waren, abgerieben, die Mischung erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt, und der auf dem Filter hinterbliebene Rückstand gut mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Sämmtliche Auszüge wurden, vereinigt, mit 60 Gr. Kalkhydrats in gelinder Wärme digerirt, der intensiv bräunlichgelb gefärbte Kalkniederschlag nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt, mit Kalkwasser ausgewaschen, getrocknet und, zuvor zerrieben, mit kochendem Weingeist ausgezogen. Dieser weingeistige, durch reine Thierkohle entfärbte Auszug hinterliess beim Verdunsten in gelinder Wärme, ohne während des Verdunstens irgend eine Spur Cinchonins auszuscheiden, nahe an 6 Gr. ganz reinen Chinins, welches durch nochmaliges Auflösen in Schwefelsäure-Ueberschuss, Filtriren der Flüssigkeit, und Fällen mittels Ammoniaks, in Hydrat umgewandelt wurde.

Der nach der Behandlung mit Schwefelsäure hinterbliebene Antheil der Verbindung, welcher durch das Verfahren jedenfalls vollständig erschöpft war, und deshalb sicher keine Spur von Chinin mehr enthielt, erschien nach dem Austrocknen in gelinder Wärme locker zusammenhängend, von intensiv bräunlichgelber Farbe, löste sich nicht in Aether und Wasser, leicht aber mit gelbbrauner Farbe in Weingeist. Der Geschmack dieses Rückstandes war sehr bitter, hintennach eigenthümlich kühlend, von dem der entsprechenden Chinaverbindung durchaus verschieden.

Diese Thatsachen veranlassten zu einem genauen Vergleich des Reactionsverhaltens aller bisher von mir chemisch untersuchten, den Chinarinden verwandten Droguen, und hierdurch ergab sich, dass der weingeistige Auszug der echten Angusturarinde, wenn nicht ein ganz gleiches, doch äusserst ähnliches Reactionsverhalten zeigt, und da nun der bei der Ausscheidung des Chinins mittels Schwefelsäure erhaltne Rückstand von intensiv bräunlichgelber Farbe und stark bitterm Geschmack, so wie die durch besondere Versuche erwiesene Abwesenheit von Chinovasäure, einen Gehalt der untersuchten Flüssigkeit an einem eigenthümlichen, das Chinin begleitenden Bitterstoff sehr wahrscheinlich machte, so hielt man es für zweckmässig, das chemiche Verhalten des weingeistigen Auszugs der Angusturarinde vergleichend zu prüfen. Sowohl hinsichtlich des physischen als chemischen Verhaltens ergab sich auch bei diesem Vergleiche die grösste Uebereinstimmung. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 137—146.)

Ueber die Auflöslichkeit der Metalle in schwefels. Eisenoxyd und Eisenchlorid, von J. Napier.

Der Verf. versuchte aus einem Grubenwasser, welches viel schwefelsaures Eisenoxyd und schwefels. Kupferoxyd enthielt, das Kupfer vollständig dadurch zu bestimmen, dass er ein blankes, mit einem Kupferstück in leitender Berührung stehendes Eisenstück hineintauchte.

Digitized by Google

der auszuziehenden Pflanze und ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln überzeuge, darnach die zu wählende Extractionsweise so bestimme, dass die wirkenden Theile möglichst vollständig und möglichst frei von nicht wirkenden Dingen in das Extract kommen, und dass man endlich den Auszug mit möglichster Vermeidung jeder Zersetzung verdampfe. Lauter Dinge, die nicht neu sind, aber bekanntlich nicht immer gut auszuführen. Der Verf. glaubt diesen Bedingungen für folgende Pflanzen durch seine Methode entsprochen zu haben:

Extr. Belladonnae, *Stramonii*, *Hyoscyami* u. s. w. Die frische Pflanze wird in einem Marmormörser zerquetscht, mit der Hand ausgedrückt, der Rückstand nochmals durchgestossen, der Saft wieder auf den Rückstand gegossen, ein der angewendeten Substanz gleiches Gewicht Alkohol von 36° zugesetzt, 6 Tage lang macerirt, dann auf ein Sieb gebracht und der Rückstand stark ausgepresst. Von der vereinigten und filtrirten Flüssigkeit wird im Vacuo oder im Wasserbade der Alkohol abdestillirt, der Rückstand nach dem Erkalten filtrirt und nun entweder im Vacuo verdampft oder in 2 Centim. dicken Schichten in weiten Blechschalen, welche mit Quecksilber (?) eingerieben sind, in einen auf 35—40° erhitzten Trockenofen mit continuirlichem Luftzuge gebracht. Hat das Extract Honigconsistenz erreicht, so löst man es von Neuem in seinem dreifachen Gewichte Alkohol von 36°, filtrirt, destillirt wieder und dampft wie vorhin ab. — Die Extracte sind röthlichgelb gefärbt in dünnen Schichten, haben ganz den narkotischen Geruch der Pflanzen und einen scharfen, austrocknenden, den Schlund etwas zusammenziehenden Geschmack. Sie sind ausserordentlich wirksam.

Von *Extr. Bell.* entspricht 1 Th. 12 Th. pulv. od. 88 Th. fr. Kraute.
„ *Extr. Stram.* „ „ 12 „ „ „ 110 „ „ „
„ *Extr. Hyosc.* „ „ 16 „ „ „ 105 „ „ „

Extr. Gentianae. Hier kommt es vorzüglich auf den unkrystallisirbaren Bitterstoff an, da das Gentisin nur ein Farbstoff ist. Man erschöpft also die Wurzel nach Cadet's Verfahren durch dreimalige Behandlung mit ihrem doppelten Gewichte Alkohol von 36°, destillirt den Alkohol ab, löst das erhaltne Extract in destillirtem Wasser, filtrirt das ungelöst bleibende Chlorophyll, Fett und Gentisin ab, dampft das Filtrat zur Honigconsistenz ab und trocknet es dann in dünnen Lagen auf mit Quecksilber eingeriebenen und dann mit etwas Oel abgewischten Blechplatten ein. Das Extract bildet dünne, durchsichtige, gelbe Blätter. 1 Th. ist = 10 Th. der Wurzel.

1 Kil. Wurzel liefert nach diesem Verfahren 112 Gr. eines in Wasser und Weingeist völlig, in Alkohol von 36° zu 96 p. c. löslichen Extracts, dessen Lösung in 20,000 Th. Wasser noch bemerkbar bitter ist. — Dagegen liefert das Verfahren des Codex mit Weingeist von 21° per Kilogr. 364 Gr. eines zu 98 p. c. in Wasser, zu 85 p. c. in Weingeist, zu 20 p. c. in Alkohol von 36° löslichen Extracts, dessen wässrige Lösung bei 20000facher Verdünnung keine Spur von Bitterkeit mehr zeigt. Bubin's Extract ist also concentrirter; aber Soubeiran bemerkt ganz richtig, dass damit der ungeheure

Aufwand an conc. Alkohol in keinem Verhältnisse steht, weil die Ausbeute viel zu gering ist.

Extr. Digitalis. Die Pflanze wird wie die vorige dreimal mit Alkohol von 36° behandelt, die Tincturen mit Wasser verdünnt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand vom ausgeschiednen Chlorophyll abfiltrirt und wie beschrieben abgedampft. Das Extract ist durchscheinend, sehr wenig gefärbt, und hat Geschmack und Geruch der Digitalis in hohem Grade. Man erhält 10 p. c. des angewendeten Krautes.

Extr. Valerianae. Hier scheint es dem Verf. auf eine Ausziehung aller äth. öligen und harzigen Bestandtheile und eine Vereinigung derselben mit einem Theile des wässrigen Extracts anzukommen. Er befeuchtet also die grob gepulverte Wurzel mit ihrem doppelten Gewichte Alkohol von 36°, lässt drei Tage maceriren und deplacirt dann auch ein gleiches Gewicht Weingeist von 22°. Das erste Product giebt beim Verdunsten einen fast nur aus Harz, Oel u. Valeriansäure bestehenden Rückstand; dieser wird in einem wohlverschlossnen Glase bei Seite gesetzt. Nun wird die Erschöpfung der Wurzel durch Verdrängung mit Alkohol von 22° fortgesetzt; alle Flüssigkeiten werden vereinigt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt, die Rückstände zur Pillenconsistenz abgeraucht und noch warm mit dem ersten Extracte vermischt. 1 Th. dieses Extracts ist = 5 Th. der Wurzel.

Man erhält nach diesem Verfahren aus 1 Kil. *rad. Valer.* 255 Gr. eines zu 80 p. c. in Wasser, zu 88 p. c. in Alkohol von 21° u. zu 96 p. c. in Alkohol von 36° löslichen Extracts, dessen Lösungen bei 800facher Verdünnung den Geruch, bei $^1/_{1000}$ den eigenthümlichen Geschmack verlieren. Das Verfahren des Codex dagegen giebt aus 1 Kil. Wurzel 202 Gr. eines zu 88 p. c. in Wasser, zu 94 p. c. in Weingeist, von 21° und zu 80 p. c. in Alkohol von 36° löslichen Extracts, dessen Lösung bei $^1/_{400}$ den Geruch, bei $^1/_{800}$ den eigenthümlichen Geschmack verliert. — Hier ist also die Anwendung eines stärkern Alkohols zur Extraction von Vortheil gewesen. (*J. de Pharm. et de Ch.* 1844. *Mai p.* 385–392.)

Ueber einige Chlorkohlenstoffverbindungen, von Kolbe.

Schwefligsaures Kohlensuperchlorid; $C\,Cl_2, SO_2$, entsteht, wenn Schwefelkohlenstoff der Einwirkung von feuchtem Chlorgas ausgesetzt wird. Es ist derselbe weisse flüchtige Körper, welcher von Berzelius entdeckt und als Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit chlorunterschwefliger Säure beschrieben ist. Er ist mit
össerer Wahrscheinlichkeit als eine gepaarte Verbindung von schwef-
ɪ Säure mit Kohlensuperchlorid zu betrachten. Beim Erhitzen mit
vefelsäure zerfällt er in Chlorkohlenoxydgas, Salzsäure und schwef-
Säure.

Chlorkohlenunterschwefelsäure: $HO + C_2 Cl_3, S_2 O_5$. Die vorige Verbindung wird von kaustischen Alkalien, unter starker Erhitzung, in grosser Menge gelöst. Die neutrale Auflösung enthält ausser Chlorkalium ein neues Salz, dessen Säure aus Unterschwefelsäure besteht, gepaart mit dem zweiten Chlorkohlenstoff. Sie bildet ohne Ausnahme im Wasser und Alkohol lösliche, leicht krystallisirende Salze, wird nicht von rauchender Salpetersäure oder Königswasser oxydirt, und besitzt eine so grosse Vereinigungskraft, dass sie selbst die Salzsäure aus ihren Verbindungen auszutreiben vermag. Sie krystallisirt in kleinen Prismen, welche an der Luft schnell zerfliessen und lässt sich zum Theil unzersetzt sublimiren. Ihre Salze zerlegen sich beim Erhitzen in Chorkohlenoxydgas, schweflige Säure und Chlormetall, welches rein zurückbleibt.

Schwefligsaures Kohlenchlorid: $C Cl, SO_2$ Zinnchlorid, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure reduciren das schwefligsaure Kohlensuperchlorid zu einem indifferenten, im Wasser und Alkokol löslichen Körper, welcher sich beim Abdampfen unter Entbindung von Chlorkohlenoxydgas leicht zersetzt. Chlorgas wird von seiner Auflösung im Wasser absorbirt und giebt einen reichlichen Niederschlag von regenerirtem, schwefligsaurem Kohlensuperchlorid.

Chlorformylunterschwefelsäure: $HO + C_2 H Cl_2, S_2 O_5$. Die vorige Verbindung vereinigt sich mit den kaustischen Alkalien unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente von 1 Atom Wasser zu einem löslichen, krystallisirenden Salze. Die Säure ist Unterschwefelsäure, mit Formylsuperchlorür gepaart. Sie gleicht in den meisten Beziehungen der Chlorkohlenunterschwefelsäure. Ihre Salze geben beim Erhitzen Chlorkohlenoxydgas, schweflige Säure und Wasser; Chlormetall bleibt mit Kohle gemengt zurück.

Chlorkohlenoxalsäure (Chloressigsäure): $HO + C_2 Cl_3, C_2 O_3$. Kohlenchlorid $C Cl$ in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche und unter einer Wasserschicht dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird nach einiger Zeit in festes Superchlorür verwandelt. Die darüberstehende Flüssigkeit enthält Salzsäure und Chloressigsäure. Der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_3$ hat sich also im Entstehungsmomente mit Wasser zersetzt nach folgendem Schema: $2 C_2 Cl_3 + 4 HO = 3 HCl + HO + C_2 Cl_3, C_2 O_3$.

Vergleichende Versuche haben ergeben, dass das Kohlensuperchlorür für sich unter gleichen Verhältnissen das Wasser nicht zu zersetzen vermag. Die chloressigsauren Salze werdem beim Erhitzen in Chlormetall, Chlorkohlenoxyd- und Kohlenoxydgas zerlegt. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 393—341.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die grünen Theesorten des Handels. Nach Warrington's Untersuchungen ist kein grüner Thee des Handels frei von Verfäl-

Digitized by Google

schung, alle, selbst die besten, sind künstlich durch aufgestreute Farbstoffe gefärbt, welche bald dicker und unegaler, bald sehr dünn und gleichmässig auf die Blätter vertheilt sind; nach Entfernung dieser Schicht gleichen die Blätter dem schwarzen Thee, nur sind sie weniger runzlig. Auf den feinsten Theesorten bemerkt man nur ein blaues sehr gleichförmiges Pulver, andere enthalten auch eine weisse Substanz. Ersteres ist nach der angestellten Untersuchung Berlinerblau, letzteres Porcellanerde oder gepulverter Speckstein. Das Berlinerblau ist häufig gemengt mit Theilchen einer gelben Substanz vegetabilischen Ursprungs. (*Chem. Gaz.* 1844. *p.* 196.)

Ueber Cyangold, von JOHN CARTY. Der Verf. hat durch Kochen der Lösung, welche man erhält, wenn Goldchlorür mit Cyankalium bis zu Wiederauflösung des Anfangs entstandnen Niederschlags erhitzt wird, mit Salzsäure und Auswaschen des gelben Niederschlags des Goldcyanür $Au_2 Cy$ dargestellt. Er glaubt, diess zuerst gethan zu haben, die Verbindung ist aber durch HIMLY bereits vor 2 Jahren dargestellt, analysirt und ausführlich beschrieben. Die Angaben des Verf. stimmen mit den HIMLY'schen völlig überein. (*Chem. Gaz.* 1844. *p.* 197.)

Ueber Cyanverbindungen des Goldes u. Silbers, von GLASSFORD u. NAPIER. Die Verf. bemerken über das Goldcyanür u. seine Doppelverbindung mit Cyankalium das bereits Bekannte. Sie scheinen die Arbeit von HIMLY auch nicht zu kennen. — Cyansilber erhält man am reinsten, wenn man Cyansilberkalium mit salpeters. Silber versetzt. Dasselbe wird bekanntlich von den stärkeren Mineralsäuren zersetzt. In dem alkalischen Chlorür löst es sich auf, desgleichen in Cyankalium, womit es ein in farblosen, wasserfreien sechsseitigen Tafeln oder in wasserhaltigen Prismen anschiessendes Cyansilberkalium bildet. Alle Silberverbindungen, mit alleiniger Ausnahme des Schwefelsilbers, werden von Cyankalium unter Bildung dieses Doppelsalzes zersetzt. Man kann das Cyansilber am besten zu Bestimmung des reellen Cyankaliumgehalts käuflichen Cyankaliums benutzen, indem man die Lösung des Salzes mit salpeters. Silber versetzt, bis sich der Niederschlag nicht mehr auflöst. In Cyaneisenkalium löst sich Cyansilber auf. Das weisse Silbereisencyanür geht in Berührung mit Salpetersäure sogleich in orangefarbiges Silbereisencyanid über. Letzteres wird durch Erhitzung grün; doch wird durch Gegenwart von Salpetersäure oder salpeters. Silber diese Veränderung verhindert. (*Chem. Gaz.* 1844. *p.* 198.)

Racine de Cohate. Unter diesem Namen kommt aus Cuba, wo man Tisanen davon macht, die sehr diuretisch wirkende Wurzel (Rhizom) einer Graminee zu uns. Sie ist kurzgegliedert, knotig, mit dicken Fasern versehen, äusserlich röhtlichbraun, anfangs geschmacklos, bei längerm Kauen aber ein schwaches Arom entwickelnd. ARNOZAN hat darin gefunden: Gummi oder Schleim, Stärke, ein rothgelbes aromatisches Harz und eine geschmacklose, nur in heissem Alkohol lösliche wachsartige Substanz. Von allen Präparaten ist das wässrige Decoct das wirksamste und am besten zu nehmende. Diess stimmt nicht ganz mit der Ansicht des Verf., dass das Harz der wahre wirksame Bestandtheil sei. (*Gaz. des hopit. T. VI. No.* 62.)

Ueber den Zinn- u. Bleigehalt der Schwefelsäure, von DUPASQUIER. Der Verf. hat stets gefunden, dass käufliche Schwefelsäure mit

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff behandelt, auch wenn sie arsenfrei ist, einen kleinen braunen Niederschlag giebt, der bei Gegenwart von Arsen reichlicher und gelblich ausfällt. Behandelt man den Niederschlag mit Salpetersäure, so bleibt Zinnoxyd zurück und die Lösung enthält Arsen, nie aber Blei. Das Zinn kommt offenbar von den Löthstellen der Bleikammern her. — Obgleich nun durch Schwefelwasserstoff kein Blei aus roher Schwefelsäure gefällt wird, so enthält sie doch schwefels. Bleioxyd; dasselbe wird aber von Schwefelwasserstoff erst dann zersetzt, wenn man die Säure durch ein Alkali sättigt. Der Verf. hat sich überzeugt, dass kochende concentrirte Schwefelsäure so viel schwefels. Bleioxyd auflösen kann, dass sie bei Verdünnung mit Wasser gefällt wird, aber immer erst nach Sättigung der Säure ist man im Stande, das Blei durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen. (*Journ. de Pharm.* 1843. *Aout.* p. 102—105.)

Trennung des Arseniks vom Antimon nach Behrens. Der Verf. verwandelt beide Metalle in Schwefelmetalle, versetzt das noch feuchte Gemenge mit seinem gleichen Volumen salpeters. Bleioxyd und eben so viel Wasser, kocht in einer Porcellanschale unter stetem Umrühren und Ersatz des verdampften Wassers, bis die Masse dunkelbraun geworden ist, und filtrirt. Im Rückstande ist alles Antimon enthalten und ein wenig Arsen (als arsenschwefliges Schwefelblei); man zieht das Schwefelarsen leicht durch Ammoniak aus und fällt es durch Salzsäure. Aus der Flüssigkeit wird das Arsen dadurch erhalten, dass man mit kohlens. Ammoniak vollständig fällt, filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure ansäuert und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. (*Journ. de Pharm.* 1843. *Juill.* p. 17.)

Bildung des Jodoforms u. abnorme Krystallisation des Jodkaliums. Wenn man nach Bouchardat in eine alkoholhaltige wässrige Jodkaliumlösung abwechselnd Jod und Aetzkali bringt in solcher Menge, dass die Flüssigkeit gefärbt und wieder entfärbt wird, so erwärmt sich die Flüssigkeit und es bildet sich Essigäther und Jodoform ohne Spur von jodsaurem Kali; ward dagegen das Kali in einer zur Entfärbung nicht hinreichenden Menge zugesetzt, so entsteht kein Jodoform, sondern Essigäther und jods. Kali. — Setzt man zu einer wässrigen Lösung von kohlens. Kali Alkohol, Jodkalium und Jod in Ueberschuss, und erhitzt auf 60°, so bildet sich reichlich Jodoform. — Dabei beobachtete der Verf., dass Jodkalium unter Einfluss eines Jodüberschusses in Octaëdern krystallisirt. Die Octaëder enthalten kaum $^1/_{1000}$ überschüssiges Jod, so dass sie also keine eigenthümliche chemische Verbindung bilden. (*Journ. de Pharm.* 1843. *Juill.* p. 18 - 21.)

Graines de Siconde u. *Huile de Chalef.* Virey hat von Smyrna unter dem Namen *Graine de Siconde* eine kleine, kugelrunde Steinfrucht erhalten, mit grünem, öligem Fleische, sehr hartem, holzigem, schwärzlichem Stein, mit pistaziengrünem, süssem, sehr öligem Kerne. Die Frucht giebt durch blosses Auspressen in mässiger Wärme ein mildes, geruchloses Oel. Die Frucht gehört offenbar einem Elaeagnus (*Chalef*) an. (*Journ. de Pharm.* 1843. *Juill.* p. 42.)

Einige Versuche über *Digitalis purpurea* hat Bonjean angestellt. Er ist überzeugt, dass die Hauptwirkung der Digitalis in einem Harze liege, welches aus dem wässrigen Extracte der Digitalis durch Schwefelsäure

gefällt, aber auch durch Alkohol in Gemeinschaft mit dem Chlorophyll ausgezogen werden kann. In Aether ist dieses Harz gar nicht löslich, für sich auch in Wasser nicht, aber leicht in wässrigem Weingeist, und die weingeistige Lösung wird durch Wasser nicht gefällt. Da dem Chlorophyll keine Wirkung zukommt und auf die grüne Farbe der Tinctur nichts zu geben ist, empfiehlt der Verf., die *Tinct. Digitalis* mit sehr schwachem Weingeist zu bereiten. Die ätherische Tinctur der Digitalis enthält nach dem Verf. nur Chlorophyll. (*J. de Pharm.* 1843. *Juill. p.* 23—26.)

Verfälschte Bernsteinsäure. Nestler hat eine mit 50 p. c. *Cremor tartari* verfälschte Bernsteinsäure, so wie eine andere untersucht, welche 75 p. c. schwefels. Kali enthielt. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 144.)

Mit Zucker verfälschtes Strychnin hat Nestler beobachtet. (*J. de Ch. méd.* 1844. *p.* 144.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

In dem **pharmaceutischen Institute zu Jena** beginnen bald nach Michaelis d. J. die Vorlesungen und praktischen Uebungen für das Winterhalbjahr 1844—45. Der **siebente** öffentliche Bericht über diese Lehranstalt, an welcher gegenwärtig 23 der Pharmacie und praktischen Chemie Beflissene Theil nehmen, findet sich im Märzhefte des Archivs der Pharmacie vom Jahre 1844. Anmeldungen zur Theilnahme an dem Institute sind möglichst zeitig an den unterzeichneten Director desselben zu richten.

Jena, im Juli 1844.

Dr. H. Wackenroder,
Hofrath u. Professor.

Anzeige.

Von mehrern soliden und zahlungsfähigen Käufern bin ich beauftragt, denselben Apotheken zum Ankauf vorzuschlagen. Ich bitte darauf bezugnehmende Apothekenbesitzer sich gefälligst an mich zu wenden.

***J. H. Büchler**, Apotheker,*
Vorsteher der pharmaceutischen Versorgungsanstalt in Breslau,
Reusche Strasse, No. 11.

Bei **E. Kummer** in **Leipzig** ist so eben erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Rabenhorst, L., Deutschlands Kryptogamen-Flora, oder Handbuch zur Bestimmung der kryptog. Gewächse Deutschlands, der Schweiz, des lombardisch-venetianischen Königreichs u. Istriens. 1 Bd. Pilze. gr. 8. 3 Thlr. 10 Ngr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

7. August 1844. № 34.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Ausmittlung und quantitative Bestimmung des Arsens, von Fresenius und v. Babo. — Berzelius über Liebig's physiologische und pathologische Chemie. — Untersuchung der Samen von *Phytelephas macrocarpa* u. *microcarpa*, von v. Baumhauer.

KL. MITTH. *Katran rouge*, *Behen rouge*. — Untersuchung des Sassafrasöles, von Saint-Evre. — Oxydirende Wirkung des chlors. Kalis. — Bleigehalt des käuflichen Orangenblüthenwassers. — Formel für die *Solutio arsenicalis Fowleri*, von Devergie. — Untersuchung der Muskelsubstanz eines Alligators, von Schlossberger. — Oxydation des Bernsteins durch Salpetersäure. — Buttersäure bei Gährung von Kartoffelkleien. — Farbstoff der Kiebse. — Uebergang der Zuckerarten in den Harn. — Graggo's Wunderbalsam.

Ueber die Ausmittlung und quantitative Bestimmung des Arsens, von Fresenius und v. Babo.

Ein 1842 in Mainz zusammengetretener Verein zu Auffindung einer guten Methode zu gerichtlich-chemischer Nachweisung des Arsens, stellte folgende Bedingungen als zu erfüllende auf: Sie soll

a) das Arsen in jeglicher Form des Vorhandenseins ermitteln lassen;

b) nicht nur zur Auffindung des Arsens, sondern auch zu der anderer Gifte, wenigstens der metallischen, hinführen;

c) die Möglichkeit einer Verwechslung ausschliessen;

d) möglichst geringe Mengen von Arsen zu erkennen geben;

e) die Quantität des vorhandenen Arsens wenigstens annähernd bestimmen lassen;

f) diese Zwecke auf die einfachste Weise erreichen.

Die Verf. glauben der Erreichung dieser Bedingungen möglichst nahe gekommen zu sein. Um indessen die Principien völlig klar zur machen, beginnen sie mit einer kritischen Beleuchtung der bisher angegebenen Methoden.

Als wirklich verschiedene Methoden, welche zur Ausmittlung des Arsens, in organische Materien enthaltenden Gemengen in Vorschlag gekommen sind, können sie nur vier betrachten.

Digitized by Google

Das Princip der ersten ist Abscheidung des Arsens als arsensaurer Kalk, das der zweiten Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen, das der dritten Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoffe, das der vierten Abscheidung des Arsens mittels metallischen Kupfers.

Von diesen vier ihrem Wesen nach verschiedenen Methoden kann, wenn man die im Programm als nothwendig aufgestellten, die Zulässigkeit der Methode bedingenden Erfordernisse ins Auge fasst, nur u. allein die zweite als dem Zwecke entsprechend angesehen werden.

Die Unzulässigkeit der drei Uebrigen ergiebt sich aus dem Folgenden:

1) Die erste Methode erfüllt von den oben angeführten Bedingungen der Zulässigkeit die erste, dritte und letzte mehr oder weniger vollständig. Was die zweite betrifft, so kann der Methode nicht vorgeworfen werden, dass sie derselben entgegentrete, wenn gleich sie dieselbe nicht erfüllt. Welche sie nicht erfüllt, das ist die vierte und somit auch die fünfte, dass heisst, sie ist nicht geeignet, sehr kleine Mengen von Arsen nachzuweisen und demnach auch nicht zu einer einigermaassen genauen quantitativen Bestimmung hinzuführen und zwar deswegen nicht, weil die Fällung von arseniksaurem und arsenigsaurem Kalk sowohl durch die Anwesenheit von Salzen (besonders Ammoniaksalzen), als auch von organischen Materien beeinträchtigt und bei kleinen Mengen gänzlich hintertrieben wird.

2) Die Abscheidung des Arsens aus dem Arsenwasserstoff, die Basis der Marsh'schen Methode ist schlechterdings nicht anwendbar, indem sie erstens das Arsen nicht in jeder Form des Vorhandenseins abzuscheiden gestattet, indem sie zweitens nicht allein zur Auffindung anderer metallischer Gifte nicht beiträgt, sondern auch die Substanz noch mit Zink, was selbst als Gift gedient haben könnte, verunreinigt, indem sie drittens, wenn gleich uns jetzt Mittel zu Gebote stehen, erhaltene Arsenspiegel auf untrügliche Weise zu prüfen, doch immer noch leichter als andere Methoden zu Verwechselungen oder vorgefassten Meinungen, die fast immer Irrungen im Gefolge haben, hinführen kann. Ihre Vorzüge sind, dass sie die Abscheiduug sehr kleiner Mengen von Arsen gestattet, u. dass sie diess in vielen Fällen, in andern freilich weniger gut, auf einfache Weise erreicht. Eine einigermaassen genaue quantitative Bestimmung des Arsens gestattet sie nicht.

3) Die Abscheidung des Arsens mittels metallischen Kupfers, nach der Methode von Reinsch, lässt das Arsen ebenfalls nicht in jeder Form des Vorhandenseins auffinden, sie führt ganz und gar nicht zur Auffindung anderer Metallgifte hin, und hat gleichzeitig den Nachtheil, dass die Substanz dabei mit Kupfer verunreinigt wird. Ihr Gelingen wird von der Gegenwart vieler Substanzen (von salpetersauren Salzen, von Quecksilber- und andern Metallverbindungen) mehr oder weniger beeinträchtigt, oder geradezu verhindert.

Eine quantitative Bestimmung des Arsens nach dieser Methode endlich ist zwar dem Principe nach möglich, in der Ausführung aber

Digitized by Google

deswegen sehr schwierig, weil sich das reducirte Arsen, wenn man bei Gegenwart von organischen Substanzen das Kupferblech lange in der salzsauren Flüssigkeit lässt, möglicherweise abblättern kann, während man im andern Falle, wenn man das Blech immer nur kurz in der kochenden Flüssigkeit lässt, mit der vollständigen Abscheidung des Arsens aus Flüssigkeiten, die organische Substanzen enthalten, nach 20 und mehr Operationen noch nicht zu Stande kommt. — Der Werth der unter die zweite Classe gehörenden Methoden ergiebt sich nun aus der Beantwortung folgender Fragen:

1) Wie erhält man aus arsenhaltigen Gemengen klare Flüssigkeiten, in denen alles Arsen enthalten ist, und die sich zur weiteren Untersuchung eignen, ohne dass Metalle, die selbst als Gift gegeben worden sein könnten, zu dem Gemenge gebracht werden?

Von den vielen zum Behufe des Auflösens und Entfärbens in Vorschlag gekommenen Methoden sind die wesentlichsten folgende:

a) Kochen mit verdünnter Salpetersäure. (Schrader, Pfaff, Buchner.)

b) Kochen mit verdünnter Aetzkalilauge und Uebersättigen mit Salzsäure. (Pfaff, Berzelius, Liebig.)

c) Kochen mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Aetzkali, Filtriren und Uebersättigen mit Schwefelsäure. (Taufflieb.)

d) Kochen mit Salzsäure in einer Porcellanschale und Filtriren (Otto), Kochen mit Salzsäure in einer Retorte und Ausziehen des dick gewordenen Rückstandes mit Weingeist. (Duflos und Hirsch, Drunty, Brandes.)

e) Kochen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure. (Christison.)

f) Kochen mit Salzsäure und Durchleiten von Chlorgas. (Wackenroder, L. Gmelin, Orfila, Liebig.)

g) Erwärmen mit Salzsäure und Chlorkalk. (Wackenroder.)

h) Kochen mit Salzsäure unter Zusatz von kohlensaurem Kali. (Duflos [in seinem Handbuch der pharm. chem. Praxis. 1838. p. 534.] — Berlin.)

i) Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Durchseihen, Fällen der organischen Materien mit salpetersaurem Silber, Ausfällen des Silbers mit Kochsalz. (Graham.)

k) Entfärben des wässrigen oder salzsauren Auszuges mit Thierkohle. (Philipps.)

l) Verdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure. (Dangbr u. Flandin, Bunsen.)

Andere bloss zum Behufe der Anwendung des Marsh'schen Apparates in Vorschlag gekommene Methoden (Behandeln mit concentrirter Salpetersäure, Verpuffen mit Salpeter u. s. w.) sind nicht geeignet, Flüssigkeiten zu liefern, aus denen man das Arsen mit Schwefelwasserstoff irgend vortheilhaft fällen könnte.

α) Das Kochen der Mageninhalte etc. mit Salpetersäure scheint, sobald man mit Schwefelwasserstoff fällen will, nicht zweckmässig, insofern eine vollständige Ausfällung des Arsens aus Salpetersäure ent-

haltenden Flüssigkeiten viel schwieriger vollständig erfolgt, als aus Lösungen, die durch Salzsäure angesäuert sind.

β) Das Kochen mit Kalilauge und nachherige Uebersättigen mit Salzsäure hat zwei Uebelstände. Einmal bekommt man bei Gegenwart von Mehl und vielen andern Substanzen auch nach Uebersättigen mit Salzsäure Flüssigkeiten, welche noch immer so schleimig sind, dass man sie entweder gar nicht, oder nur mit grosser Mühe filtriren kann. Ausserdem darf man nicht hoffen, dass Arsen in Auflösung zu bekommen, sobald Schwefel oder eine schwefelhaltige Substanz (Albumin etc.) in genügender Menge vorhanden ist. Beim Kochen mit Kali erhält man nämlich alsdann Schwefelkalium, und beim darauf folgenden Ansäuern der Natur der Sache nach Schwefelarsen (Otto), welches bei dem Rückstand bleibt. Aus demselben Grunde kann man nach dieser Methode das Arsen nicht in Lösung bekommen, wenn es als Schwefelarsen schon vorhanden ist.

γ) Die Methoden, die organischen Substanzen mittels einer Auflösung von Zinkoxydhydrat in Kali oder mit salpetersaurem Silber niederzuschlagen, widerstreiten der Bedingung, dass kein anderes Metall unter die Masse kommen darf, welches selbst als Gift gegeben worden sein könnte.

δ) Blosses Kochen mit Wasser lässt zwar hoffen, arsenige Säure in Lösung zu bekommen, im Falle solche zugegen ist, sie macht aber die Auffindung des Arsens unmöglich, wenn man den Fall setzt, dass etwa Eisenoxydhydrat als Gegengift gegeben worden, oder aber, dass die Vergiftung mit in Wasser unlöslichen Arsenverbindungen geschehen sei. Ausserdem erhält man durch Auskochen mit Wasser nur selten klare und ungefärbte Flüssigkeiten.

ε) Kochen mit Salzsäure liefert in vielen Fällen hinlänglich klare und helle Flüssigkeiten. Es ist jedoch dabei zu erinnern, dass, sobald arsenige Säure in salzsaurer Lösung wallend gekocht wird, bemerkbare Spuren derselben sich verflüchtigen, und ferner, dass man dadurch das Arsen nicht oder nicht vollständig in Lösung bekommt, sofern es als Schwefelarsen vorhanden ist. — Die von Duflos und Hirsch angegebene Modification dieses Verfahrens wird nur von dem letzgenannten Vorwurfe getroffen.

ζ) Ein Entfärben mit Thierkohle ist schlechterdings nicht zulässig, indem hierdurch ein Theil des Arsens, oder bei geringern Quantitäten alles in der Kohle zurückbleibt.

Es bleiben demnach die Methoden, welche Chlor zum Entfärben anwenden, so wie die Verkohlungsmethode mit Schwefelsäure, allein übrig. Jene wie diese leisten den Anforderungen Genüge. Die Verf. geben der anfänglichen Anwendung des Chlors den Vorzug, weil dieses Verfahren das Arsen in jeder Form des Vorhandenseins (namentlich auch als Schwefelarsen) sicherer vollständig in Auflösung bringt, und weil es auch in ungeübteren Händen, wenn es nach der später zu beschreibenden Weise ausgeführt wird, nie misslingen und eben wenig zu einem Verlust Veranlassung geben kann. In welcher Art das Chlor einwirken lässt, ob als Gasstrom, ob in der Flüssig-

keit entwickelt, ist im Ganzen ziemlich gleichgültig; indessen haben die Verf. gefunden, dass ein Erhitzen der organischen Materien mit einem dem der in dem Gemenge enthaltenen festen Substanz etwa gleichen, oder etwas grösseren Gewicht concentrirter Salzsäure, und so viel Wasser, dass die Masse die Form eines dünnen Breies bekommt, im Wasserbade, unter allmäligem Zusatz von kleinen Mengen krystallisirten chlorsauren Kalis, bei grösster Einfachheit der Operation unter allen Umständen die hellsten Flüssigkeiten liefert.

2) Wie scheidet man das Arsen am vollständigsten ab?

Setzt man die allgemeinen Bedingungen als bekannt voraus, so kommt hierbei nur noch zweierlei in Frage: 1) Ist es besser das in einer Flüssigkeit als Arsensäure enthaltene Arsen zuvor in arsenige Säure zurückzuführen, ehe man Schwefelwasserstoff hindurchleitet? und 2) erfolgt die Abscheidung auch ohne Zurückführen in arsenige Säure vollständig?

Die Antwort bezieht sich natürlich nur auf Flüssigkeiten, welche nicht völlig frei sind von organischen extractiven Materien. Die Verf. haben sich überzeugt, dass man aus solchen Lösungen sowohl bei Anwesenheit von viel, als von wenig Arsen alles Arsen als (mit organischer Materien verunreinigtes) Schwefelarsen erhält, gleichgültig, ob man nach der ersten oder nach der andern Weise verfährt.

Will man demnach einer Methode den Vorzug geben, so kann sich dieser nur auf den Zeitaufwand beziehen, und in dieser Hinsicht ist die erste Methode (das Fällen nach vorhergegangener Behandlung mit schwefliger Säure) die schneller zum Ziel führende.

3) Wie stellt man aus der abgeschiednen Arsenverbindung ohne Verlust metallisches Arsen her, und ohne dass dabei eine Täuschung möglich ist?

Von den zu diesem Zwecke bereits in Vorschlag gekommenen Methoden sind folgende die hauptsächlichsten:

1) Oxydation durch Verpuffen mit Salpeter, Auflösen der Salzmasse in Wasser, Fällen mit Kalkwasser und Reduction der arsensauren Kalks mit Kohle (Berzelius).

2) Mengen mit kohlensaurem Natron und Erhitzen in Wasserstoffgas (Berzelius).

3) Erhitzen mit kohlehaltigem Kalk (durch Glühen von weinsaurem Kalk erhalten), oder mit schwarzem Fluss (Liebig) oder mit kohlehaltiger Soda (Berzelius, Winkelblech).

4) Erhitzen mit kaustischem Kalk unter Mitanwendung von etwas kohlensaurem Natron (Simon).

5) Hinüberleiten des verdampfenden Schwefelarsens über Silberpulver (Taufflieb), über silberhaltige Kohlensplitter (Runge).

6) Rösten des Schwefelarsens in einer schief gehaltenen offenen Glasröhre, Zusammentreiben der erzeugten arsenigen Säure und Reduction derselben mit Kohle (Berzelius).

7) Lösen in Kalilauge und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd oder Kochen mit Kupferoxd, Ansäuern des Filtrats mit Chlorwasser-

Digitized by Google

stoffsäure, Niederschlagen mit Kalkwasser und Reduciren des arsenigsauren oder arsensauren Kalks mit Kohle (Liebig).

8) Glühen mit oxalsaurem Kalk (Rose), mit oxalsaurem Kali u. kohlensaurem Kalk (Duflos).

9) Oxydiren mit concentrirter Salpetersäure, Verdampfen der überschüssigen Säure, Sättigen der gebildeten Schwefelsäure, Mengen mit schwarzem Fluss und Reduciren in Wasserstoffgas. (Angegeben von Duflos und Hirsch, bestätigt von Otto.)

10) Reduction mit Cyankalium und Soda (Haidlen und Fresenius).

Endlich kann man

11) Die nach Duflos und Hirsch durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltene Arsensäure, oder das nach Berzelius durch Verpuffen mit Salpeter erhaltene arsensaure Kali, oder das nach Liebig durch Lösen des Schwefelarsens in Kalilauge und Behandeln der Lösung mit Silber- oder Kupferoxyd erhaltene arsenigsaure oder arsensaure Kali im Marsh'schen Apparate behandeln und auf diese Weise in einen Arsenspiegel überführen. —

Die Verf. verbinden die Antwort auf diese Frage mit der folgenden:

4) Wie überzeugt man sich am besten, dass das, was man für metallisches Arsen hält, wirklich solches ist?

Zu der Ueberzeugung, dass ein Metallspiegel, den man für einen Arsenspiegel hält, wirklich ein solcher ist und nicht von einem andern Metall, oder von irgend einer andern Substanz herrührt, kann man je nach den Umständen, unter welchen der fragliche Spiegel erhalten worden ist, entweder durch blosse Reflexion oder aber durch weitere mit dem Metallspiegel anzustellende Versuche gelangen. — Das erste und sicherste wird der Fall sein, wenn der Spiegel sich durch seine physikalischen Eigenschaften ohne Widerrede als Metallspiegel manifestirt, und wenn er unter Umständen dargestellt ist, die es schlechterdings unmöglich machen, dass er von einem andern Metalle herrührt — weitere Versuche hingegen werden nöthig sein, wenn eine dieser Bedingungen nicht erfüllt ist.

Von den oben angeführten Reductionsmethoden können die folgenden zu Verwechslung mit andern Metallen niemals Veranlassung geben, sobald die Vorsicht gebraucht wurde, den aus der sauern Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag mit Ammoniak zu digeriren und die von dem darin etwa unlöslichen Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit zur weitern Untersuchung zu verwenden:

1) Reduction des durch Kalkwasser erhaltenen Niederschlages mit Kohle.

2) Reduction des Schwefelarsens mit kohlehaltigem, kaustischem oder oxalsaurem Kalk, mit oxalsaurem Kali und kohlensaurem Kalk, mit kohlehaltiger Soda oder schwarzem Fluss, mit Silberpulver oder silberhaltiger Soda und mit Cyankalium und Soda.

3) Reduction der durch Rösten erhaltenen arsenigen Säure mit hle.

Digitized by Google

Bei allen denjenigen Methoden hingegen, bei welchen Wasserstoffgas im Spiele ist, kann man Spiegel erhalten, die möglicherweise von Antimon herrühren.

Man könnte aus dem Gesagten entnehmen wollen, dass die Methoden der Reduction mit Wasserstoff demnach den andern nachstehen müssten. Dem ist aber in vielen Fällen nicht so, und zwar verdienen die erstern namentlich dann den Vorzug, wenn man mit sehr kleinen Mengen von Schwefelarsen zu operiren hat.

Die Ursachen nämlich, welche es verhindern, dass Arsenspiegel vollkommen schön und deutlich werden, sind insbesondere: Anwesenheit von Wasser in der zu erhitzenden Substanz, Gegenwart von organischer Materie, Gegenwart von atmosphärischer Luft. Ausserdem können Arsenspiegel aus Schwefelarsen dadurch weniger deutlich werden, dass mit dem Arsendampf Schwefelarsen verflüchtigt wird. Die Gegenwart von Wasser verhindert es, dass sich die Arsentheilchen zu einem glänzenden, fest anliegenden Spiegel vereinigen. Die Gegenwart von organischer Materie hat ausser diesem noch den Nachtheil, dass die Röhre von den brenzlichen Producten kohlig und braun wird. Die Anwesenheit von Luft macht, dass ein Theil des Arsens sich in arsenige Säure verwandelt, welche dem metallischen Arsen als Unterlage dient und dasselbe nicht glänzend erscheinen lässt. Die in den Reductionsröhren enthaltene Luft ist die Ursache, dass man bei sehr kleinen Mengen von Arsenverbindungen oft gar keine Spiegel erhält.

Diese Ursachen treten, mit Ausnahme der zweiten, welche unter allen Umständen vermieden werden muss, weniger stark hervor, wenn man mit grössern Mengen von Substanz operirt, bei Reduction kleinerer Quantitäten hingegen können sie das Gelingen der Versuche in hohem Grade beeinträchtigen. Die genannten Fehlerquellen nun werden ausgeschlossen, wenn man in einem Strom von Wasserstoffgas operirt.

Gelänge es, die Vorzüge der Methoden, bei welchen Wasserstoff eine Rolle spielt, auf eine andere in der Art zu übertragen, dass ihre Vortheile beibehalten, ihre Nachtheile aber (die Möglichkeit einer Verwechslung des Arsens mit Antimon) ausgeschlossen würden, so ergiebt es sich von selbst, dass allen und jeden Anforderungen Genüge geleistet wäre, welche man überhaupt an eine Reductionsmethode stellen kann.

Die Methode der Verf. ist folgende:

Man mengt das zu reducirende, von organischen Substanzen freie, pulverförmige, trockne Schwefelarsen mit etwa 12 Theilen eines aus 3 Theilen trockenem kohlensaurem Natron und 1 Theil Cyankalium (nach Liebig's Methode dargestellt) bestehenden Gemenges, und erhitzt diese Mischung in einer ausgezogenen Glasröhre in einem ganz langsamen Strom von trocknem kohlensaurem Gas. Alle bei den Wasserstoffmethoden angegebenen Vortheile werden hierdurch vollständig erreicht, man erhält ohne Möglichkeit einer Verwechslung Spiegel von wunderbarer Reinheit.

Digitized by Google

Um sich davon zu überzeugen, bis zu welchen Quantitäten von Schwefelarsen herab man auf diese Weise noch deutliche Metallspiegel zu erhalten vermöchte, stellten die Verf. eine Reihe von Versuchen an, deren Endresultat das war, dass man aus $^1/_{264}$ Gran = $^1/_4$ Milligramm und selbst aus kleinern Quantitäten noch vollkommen deutliche Spiegel erhält und zwar, wenn man auf die unten anzugebende Art verfährt, mit vollkommenster Sicherheit und ohne irgend eine Ausnahme.

Als unerlässliche Bedingung dieser Methode, so wie jeder, die eine directe Abscheidung metallischen Arsens aus einer Arsenverbindung bezweckt, wurde angeführt, dass das Schwefelarsen vollkommen frei sein müsse von organischen Materien. Das Verfahren, wodurch man diesen Zweck erreicht, wird weiterhin angegeben.

Erhitzt man metallisches Arsen in einer langen Glasröhre und leitet einen langsamen Strom von kohlensaurem Gas darüber, so erhält man hinter der erhitzten Stelle einen Metallspiegel, während gleichzeitig aus dem offenen Ende der Röhre eine bedeutende Menge Arsen in Dämpfen entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Erhitzt man die Röhre noch an einer weiter nach vorn gelegenen Stelle, so wird man finden, dass sich hinter derselben ebenfalls ein Metallspiegel absetzt, und erhitzt man stark und ist der Strom des Gases langsam, so gelingt es leicht, auf diese Weise beinahe alles Arsen in der Röhre metallisch niederzuschlagen. Man verdichtet demnach Arsendampf, oder in dem Gas suspendirte Arsentheilchen, denn in einer dieser beiden Formen ist ja das Arsen jedenfalls in der Röhre enthalten, durch Erhitzen.

Diese Thatsache, welche beim ersten Anblick unwahrscheinlich dünkt, findet in Folgendem ihre Erklärung. Bei dem Erhitzen verdampft das Arsen; der durch die Hitze expandirte Dampf kommt mit der kalten Glasröhre in Berührung, ein Theil desselben schlägt sich an dieselbe nieder, ein anderer Theil kühlt sich in dem Gasstrom ab und die verdichteten Arsentheilchen werden, in demselben suspendirt, fortgeführt, behalten aber immer noch diejenige Temperatur, welche eine Oxydation derselben an der Luft bedingt, daher der Knoblauchgeruch beim Austreten des Gases aus der Röhre. Erhitzt man aber einen Theil der Röhre, durch welche das mit Arsentheilchen beladene Gas streicht, so werden dieselben an dieser Stelle wiederum in expandirten Arsendampf verwandelt und die obige Erscheinung, die Entstehung eines Metallspiegels, muss demnach natürlicherweise wiederum eintreten.

Auf dieser und auf keiner andern Ursache beruhen auch alle Erscheinungen, welche man beim Erhitzen von metallischem Arsen oder von einem Gemenge von Schwefelarsen mit Soda in Wassersoffgas beobachtet hat. Bei derartigem Zusammentreffen bildet sich niemals Arsenwasserstoff, obgleich es dem Verhalten des Gases nach so zu sein scheint, denn man erhält ja sowohl durch Erhitzen der Röhre in derselben, als durch Abkühlen des entzündeten Gases durch eine Porcellanschale, auf dieser, Metallspiegel. Arsen und Wasserstoff ver-

Digitized by Google

einigen sich einzig und allein in *statu nascenti* mit einander zu Arsenwasserstoff.

Erhitzt man metallisches Antimon in Kohlensäure oder in Wasserstoffgas, so treten dieselben Erscheinungen ein, wie bei Arsen, mit dem Unterschiede, dass in Betracht der geringern Flüchtigkeit desselben, die Hitze und der Gasstrom stärker sein müssen, letzterer namentlich dann, wenn man an einem zweiten erhitzten Theile der Röhre noch einen deutlichen Spiegel erhalten will. Diese Erscheinung ist ganz natürlich, denn Antimon, welches für sich nur in der Weissglühhitze flüchtig ist, verdampft ziemlich leicht in einem Gasstrom. Erhitzt man Gemenge von Schwefelantimon mit Soda und Cyankalium in Wasserstoffgas, so erhält man Metallspiegel; das Wasserstoffgas bewirkt die Reduction früher als das Cyankalium, ein Theil des Antimons verdampft in seinem Strom. Erhitzt man aber solche Gemenge in einem Strom von kohlensaurem Gas, so erhält man, gleichgültig, ob der Gasstrom langsam oder schnell, ob die Hitze stark oder gelind ist, niemals einen Metallspiegel. Die Reduction erfolgt nämlich in diesem Falle lediglich durch das Cyankalium und zwar erst beim Schmelzen der Masse. Jedes reducirte Antimontheilchen ist sonach von einer schmelzenden Schlacke umgeben, welche den Contact mit dem Gas nicht gestattet und somit dessen Verflüchtigung ganz und gar verhindert. Mengt man Schwefelantimon und Schwefelarsen mit Cyankalium und Soda, und erhitzt in einem Kohlensäurestrom, so erhält man das Arsen als Spiegel, das Antimon im Rückstand. (Der Schluss folgt.)

Berzelius über Liebig's physiologische und pathologische Chemie.

Es wird unsern Lesern nicht uninteressant sein, zu hören, wie sich B. über diese Arbeit Liebig's ausspricht. Nachdem er den Hauptinhalt der ersten Abtheilung angegeben, fährt er fort:

Ist es denn wirklich so entschieden, dass die Hauptquelle der thierischen Wärme in den im lebenden Körper vor sich gehenden chemischen Processen liegt, um sie als ein Axiom betrachten zu können? Dass durch sie Temperatur-Abwechslungen stattfinden müssen, ist allerdings unzweifelhaft, aber daraus folgt keinesweges, dass sie die Hauptquelle der unveränderlichen innern Temperatur des Körpers sind. Der, welcher den Forschungen der Physiologen über die Phänomene der thierischen Wärme aufmerksam gefolgt ist, kann dieses Axiom keinesweges annehmen. Brodie's, Chossat's und mehrerer Anderer Untersuchungen haben Resultate herausgestellt, die damit unvereinbar sind, und die zeigen, dass die Wärmeentwicklung im thierischen Körper eine Function zu sein scheint, der das achte Nervenpaar vorsteht, und die mit dessen Durchschneidung aufhört, wiewohl das Athmen fortdauert und Brennmaterial nicht mangelt. Wie oft erfahren wir nicht

Digitized by Google

im gewöhnlichen Leben, dass bei einem im Uebrigen gesunden Menschen in Folge einer heftigen Einwirkung, z. B. einer heftigen Gemüthsbewegung, die Füsse weit unter die Normaltemperatur des Körpers erkalten, so dass sie sich von einer mittelwarmen Hand äusserst kalt anfühlen lassen, während dieselbe Hand die Stirn der afficirten Person sehr heiss, d. h. viel über die Normaltemperatur erwärmt, erkennt. — Muss es nicht einem jeden Denkenden, der dies findet, klar in die Augen fallen, dass „die Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen der Nahrungsstoffe und dem durch den Blutumlauf im Körper verbreiteten Sauerstoff" nicht die Ursache sein kann, weshalb sich die Wärmeentwicklung an einem Orte vermehrt und an dem andern vermindert, sondern dass dies eine andere Ursache haben müsse, und dass die Ursache, welche an einem Orte eine grössere Wärmeentwicklung, als die natürliche, hervorbringt, vielleicht die wahre Quelle der Wärme des thierischen Körpers sein könne, welche nur in ihrer normalen Verrichtung gestört wurde, und welche in dem Nervesynstem oder in einem bestimmten Theil davon liege.

Dass Verbrennen und chemische Vereinigung im Allgemeinen nicht die einzigen Quellen der Wärme sind, ist eine bekannte Sache. Reibung und elektrische Ströme bringen sie auch hervor. Aber wir dürfen es nicht einmal als gegeben annehmen, dass die Wärmeentwicklung im thierischen Körper von einem uns bekannten Umstande abhänge. — Wir glauben freilich eine Menge von den Ursachen zu kennen, durch welche elektrische Ströme entstehen, aber haben wir wohl die geringste Ahnung von der Ursache des gewaltsamen elektrischen Stromes, welcher in einer Abtheilung des Nervensystems gewisser Fische entsteht, der von dem Willen des Fisches abzuhängen scheint, und den er zu seiner Vertheidigung oder zum Tödten seines Raubes anwendet? Können wir nicht in Betreff der Art, wie das achte Nervenpaar die Temperatur im thierischen Körper unterhält, in demselben Verhältnisse stehen?

Aber wenn nun die thierische Wärme eine Function des Nervensystems ist, wozu die chemischen Processe im Körper allerdings beitragen können, ohne aber von ihnen unmittelbar abhängig zu sein, was ist dann diese ganze Erklärung von der Entstehung der Wärme durch Verbrennung der Bestandtheile von Nahrungsstoffen? Eine geistreiche Erdichtung, die nicht als eine unwidersprechliche Wahrheit hätte aufgestellt werden müssen. Auch der strenge Naturforscher kann sich die Aufstellung von Hypothesen erlauben, aber er muss sie für das ausgeben, was sie sind.

Die zweite Abtheilung handelt den chemischen Process der Umsetzung der näheren Bestandtheile des thierischen Körpers ab. Sie enthält Berechnungen, wie der eine Bestandtheil aus dem andern entstehen kann, durch Addition von Wasserstoff oder Sauerstoff, oder von beiden, oder durch Abziehung von Kohlensäure, Ammoniak oder Wasser. Diese Berechnung ist offenbar ein zu frühzeitiger Versuch. Es ist noch unmöglich zu wissen, welche von den versuchten Formeln völlig richtig sind; ein Fehler von 1 Aeq. Was-

Digitized by Google

serstoff kann oft die ganze Berechnung zu nichte machen. Man muss sehr sichere Data haben, von denen man ausgeht, ehe man mit der Hoffnung, sich nicht gar zu sehr zu verrechnen, einen solchen Versuch vornehmen kann. Liebig scheint zu vermuthen, dass der sichere Ausgangspunkt weniger erforderlich ist, und er beginnt daher seine Berechnungen mit einem Metamorphosenproduct des Bilins, nämlich Demarçay's Choleinsäure (einem Gemenge von Bilifellinsäure u. Bilicholinsäure), welche er, gerade dem entgegen, was ich dargelegt habe, als den Hauptbestandtheil der Galle ausmachend annimmt, und welches nacher bei einer Menge von andern Berechnungen eine bedeutende Rolle spielt. Er fügt hinzu, „dieser Ausdruck verliert an seiner Wahrheit nichts, wenn sich auch ergeben sollte, dass die Choleinsäure und Choloidinsäure, wie aus den Untersuchungen von Berzelius hervorzugehen scheint, Gemenge von mehrern verschiedenartigen Verbindungen sind, die relative Anzahl der Atome kann hierdurch in keiner Weise geändert werden."

Von diesen Berechnungen wird sich nach einigen Jahren gewiss keine mehr in der Wissenschaft erhalten.

Die dritte und letzte Abtheilung behandelt die Bewegungserscheinungen im Thierorganismus. Er kommt dann auf eine Theorie der Krankheit, sagt uns, was Fieber ist, und schliesst mit einer Theorie über das Athmen. In dieser verdient eine Ansicht über die Functionen der Blutkörperchen dabei alle Aufmerksamkeit. Bekanntlich bestehen dieselben aus Globulin und Hämatin, und das letztere, welches Eisen enthält, ist roth. In welchem Zustande sich das Eisen darin befindet, wissen wir nicht. Setzt man aber zu einer Lösung der Blutkörperchen in reinem Wasser Schwefelkalium oder Schwefelammonium, so verändert sich deren rothbraune Farbe in die dunkelgrüne, welche Schwefeleisen besitzt, wenn es in Auflösungen zurückgehalten wird, wonach es wohl aussieht, als hätte das Hämatin Eisenoxyd enthalten, welches seinen Sauerstoff gegen Schwefel auswechselte, wodurch eine Verbindung des organischen Körpers im Hämatin mit Schwefeleisen entstände. Wenn nun das Hämatin die Verbindung eines organischen Körpers mit Eisenoxyd, ein gepaartes Eisenoxyd ist, so kann das Eisenoxyd in dieser Verbindung seine Eigenschaft behalten, zu Oxydul reducirt zu werden, und vielleicht auch mit Säuren in Verbindung treten, ohne dass es den Paarling verliert; es könnte dann während der Verwandlung des arteriellen Bluts in venöses zu Oxydul reducirt werden, in diesem Zustande Kohlensäure binden, und bei der Berührung mit der Luft in den Lungen wieder zu Oxyd werden und die Kohlensäure wieder abgeben.

Wenn diess, was bis jetzt nur eine blosse Hypothese ist, der aber keinesweges ihre Wahrscheinlichkeit mangelt, durch Versuche zu einer bewiesenen Wahrheit erhoben werden könnte, so würde es die schönste Perle der Arbeit ausmachen, und Liebig hätte dadurch ein unerwartet grosses Licht über die Lehre vom Athmen verbreitet. (*Jahresbericht XXIII. p.* 575—583.)

Digitized by Google

Untersuchung der Samen von *Phytelephas macrocarpa* u. *microcarpa*, von v. Baumhauer.

v. Baumhauer hat die seit einiger Zeit aus Peru in den europäischen Handel gebrachten Samen obiger, den Palmen nahestehenden Bäume einer chemischen Untersuchung unterworfen. Ihrer Härte und schneeweissen Farbe wegen, die ihre Anwendung zu verschiedenen Dreherarbeiten gestattet, hat man diesem Samen den Namen vegetabilisches Elfenbein gegeben. Im unreifen Zustande werden sie, nach Ruiz und Pavon, von den Peruanern gegessen. Die saftigen Steinfrüchte stehen gedrängt auf einem gemeinschaftlichen Fruchtstiele; sie sind eckig, viersamig, jeder Same mit hornartigem Albumen, dem Perispermium, umgeben. Die Wände der Zellen bestehen aus harten Schalen, die meist den im Handel vorkommenden Früchten noch anhängen.

Schon Payen hat, bei Gelegenheit seiner Arbeiten über die Cellulose, die Samenhülle des Phytelephas, nach der Behandlung mit Aether, Alkohol, Ammoniak, Essigsäure und Wasser analysirt und nachstehende Zusammensetzung gefunden:

C	44,14
H	6,30
O	49,56

Er giebt ferner an, dass sie mittels Schwefelsäure in Dextrin und durch Salpetersäure ohne Färbung in Xyloidin übergeführt werde, wonach sie also aus reiner Cellulose bestehe, die nur einige Spuren Kieselerde enthalte.

v. Baumhauer schliesst aus seinen Versuchen, dass das Perispermium der obigen Nüsse, nicht, wie Payen meint, reine Cellulose sei, gemengt mit Eiweiss, zwei stickstoffhaltigen Körpern, zwei fetten Materien, Kieselerde und Salzen, sondern dass darin noch ein Stoff abgelagert sei, der eine von der der Cellulose etwas verschiedene Zusammensetzung habe. Er verfuhr bei der Untersuchung ähnlich wie Payen. Die Samenhülle wurde mittels einer Feile von der braunen Rinde befreit, dann durch eine feinere Feile und Absieben gepulvert, mit Aether, Alkohol und kochendem Wasser ausgezogen. Das rückständige, stickstoff- und aschenfreie Pulver gab bei 3 Analysen:

	I.	II.	III.
C	44,28	44,44	44,39
H	6,32	6,13	6,22
O	49,40	49,43	49,39

Es wurde nun wiederholt mit starker Essigsäure ausgekocht, mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen, bei 140—150° getrocknet und wieder analysirt. Es gab:

C	43,57
H	6,27
O	50,16

Digitized by Google

Das der vorstehenden Behandlung unterworfene Pulver gab nun an Ammoniak eine braune, durch Bleizucker fällbare Materie ab; der Rückstand war nach wiederholtem Auswachen mit Wasser, Essigsäure und Alkohol gelb gefärbt. Er wurde bei 140 bis 150° C. getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt (I). Zwei andere Portionen wurden längere Zeit mit verdünnter Natronlauge behandelt, und dann nach dem Waschen u. s. w. ebenfalls analysirt (II, III). Sie gaben:

	I.	II.	III.
C	43,65	45,73	45,59
H	6,31	6,32	6,57
O	50,04	57,95	47,84

Aus der braunen Natronlösung werden durch Essigsäure, nach theilweisem Verdampfen, braune Flocken gefällt; durch Ammoniak u. Bleizucker entsteht in der Auflösung ein weissgelber Niederschlag.

v. Baumhauer behandelte nun, zur Trennung der beiden Stoffe, das Pulver der Samenhülle in verschiedenen Gefässen mehrere Tage lang mit concentrirter, kalter Kalilauge; nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Pulver abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und die ganze Operation so oft wiederholt, bis durch Kali nichts mehr ausgezogen wurde. Der Rückstand wurde endlich mit starker Essigsäure, mit Alkohol und Aether heiss ausgezogen.

Den aufgelösten Bestandtheil erhält man durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Essigsäure, Waschen mit kaltem Wasser und Behandeln mit heisser Essigsäure, Alkohol und Aether. Bei der Behandlung mit starker Kalilauge in der Kälte findet keine Zersetzung statt, insofern das rückständige Pulver, so wie der aufgelöste Bestandtheil schneeweiss erhalten werden. Das Pulver, welches nach Behandlung der Samenhülle von Phytelephas zurückbleibt, hat, nach v. B., bei 150° getrocknet, nachstehende Zusammensetzung:

C	43,63	24	43,71
H	6,30	42	6,24
O	50,07	21	50,05

Der in Kali lösliche Bestandtheil, welchen v. B. in einer spätern Arbeit näher zu untersuchen verspricht, ist wie die Stärke zusammengesetzt, von der er indessen, eben so wie von dem Inulin, im Verhalten abweicht. Durch Zersetzung des Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff, Abdampfen und Waschen des Rückstandes mit obigen Lösungsmitteln, erhält man ihn ebenfalls rein. (*Durch die Annalen der Ch. u. Pharm. XLVIII. p.* 356—359.)

Kleinere Mittheilungen.

Katran rouge, Behen rouge. Aus Taganrok kommt (unter dem falschen Namen Kermes) eine braunrothe, daumen- bis faustdicke Wurzel mit

Digitized by Google

kreisförmig gestreifter Rinde, strahligem, zelligem, zartem, röthlichweissem Holze, ohne Geruch, von adstringirendem Geschmacke, welche in Russland zum Gerben dienen soll. Nach Virey ist sie identisch mit dem rothen Behen der alten Pharmakologen, oder vielmehr der durch Pallas bezeichneten rothen Katran, welche am Don und in der Krimm sehr häufig sein und besser gerben soll, als Eichenrinde. Es ist die Wurzel von *Statice limonium, St. coriaria* u. s. w. Sie wächst auch im Orient und Kleinasien, wo sie nicht allein zum Gerben, sondern auch medicinisch benutzt wird. Die Kalmüken u. Kosaken bereiten ihr Leder damit. (*J. d. Pharm.* 1843. *Juill. p.* 41.)

Untersuchung des Sassafrasöles, von Saint-Evre. Das käufliche Sassafrasöl ist gelblich, von scharfem Geschmack, fenchelartigem Geruch, einem spec. Gew. = 1,09. Es fängt bei 115° an zu kochen, der Siedpunkt steigt aber schnell auf 228°. Das destillirte Oel enthält 72,0 C, 6,6 H, 21,4 O. Mit Brom entwickelt es lebhaft Bromwasserstoff, und man erhält eine krystallinische Masse, welche 15,42 C, 0,25 H, 80,20 Br, 4,13 O enthält. Lässt man durch das destillirte Oel einen Strom von trocknem Ammoniakgas streichen, so erhält man eine Flüssigkeit, welche in Prismen krystallisirbar ist und 73,30 C, 6,22 H, 20,48 O enthält, keinen Stickstoff. — Unterwirft man das Oel der durch ein Gemenge von 12 Th. Eisen, 5 Th. Kochsalz u. 5 Th. salpeters. Ammoniak erzeugten Kälte, so trübt es sich und setzt nach 5—6 Stunden grosse weisse prismatische Krystalle ab, welche, zwischen Fliesspapier getrocknet, aus 74,07 C, 6,17 H u. 19,76 O bestehen. (*Comptes rendus XVIII. p.* 705—706.)

Oxydirende Wirkungen des chlors. Kalis. Mengt man nach Barreswil kalte Lösungen von chlors. Kali und Eisenvitriol, so bildet sich ein hydratischer, rother, in Säure leicht löslicher Niederschlag von basisch schwefels. Eisenoxyd, während die Flüssigkeit von neutr. schwefels. Eisenoxyd roth gefärbt erscheint. In der Hitze setzt sich das basische Salz mit gelber Farbe, im wasserfreien und schwerlöslichen Zustande ab. Auch Zink oxydirt sich allmälig in einer Lösung von chlors. Kali. Blei wird für sich nicht verändert, ist es aber gleichzeitig mit Wasser, chlors. Kali und Kohlensäure in Berührung, so geht es in verschlossenen Gefässen in Bleiweiss über. (*Journ. de Pharm.* 1843. *Aout p.* 105—107.)

Bleigehalt des käuflichen Orangenblüthenwassers. Von diesem hat sich neuerdings Sauvan wieder dadurch überzeugt, dass er in einer Mixtur aus Jodkalium, Orangenblüthenwasser und *Syr. Diacod.* Jodblei entstehen sah. (*J. de Pharm.* 1843. *Sept. p.* 210.)

Formel für die *Solutio arsenicalis Fowleri*, von Devergie: 0,1 Centigr. arsenige Säure, 0,1 Centigr. kohlens. Kali, 500 Gr. dest. Wasser, 0,5 Centigr. *Spir. Meliss. compos.* und Cochenillentinctur q. s. zur Rothfärbung. Die Lösung erhält per Gramme 2 Decimilligr. arsenige Säure; ist also 50 mal so schwach als das ursprüngliche Fowler'sche Mittel, erlaubt also eine vorsichtigere und allmäliger steigende Anwendung. (*Journ. de Pharm.* 1843. *Oct. p.* 297.)

Untersuchung der Muskelsubstanz eines Alligators, von Schlossberger. Die frische Substanz enthielt 80 p. c. Wasser, und war

Digitized by Google

nach dem Auswaschen mit Wasser der gewöhnlichen Muskelsubstanz ganz gleich. Beim Maceriren mit Wasser wurde sie sehr roth. Der wässrige Auszug schied schon bei + 30—40° sehr grosse und farblose Eiweisscoagula, wie das Fischfleisch, aus. Aus dem wässrigen Extracte wurde durch heissen Alkohol Chevreul's Kreatin ausgezogen. Es krystallisirte beim Erkalten in gelblichweissen, kleinen Würfeln, welche sehr wenig in Wasser und Alkohol löslich, in der Hitze unter Ammoniakbildung zerstörbar waren. Mit Salpetersäure erhitzt und dann mit Ammoniak übergossen geben sie eine hochgelbe Färbung. Concentrirte Salpetersäure löst sie unter Entwicklung von salpetriger Säure auf, und die Lösung gab beim Verdunsten einen weissen Rückstand. (*Annal. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 341—346.)

Oxydation des Bernsteins durch Salpetersäure. Döpping erhielt durch Behandlung von Bernstein mit Salpetersäure in einem Destillationsapparate, wobei er die sich bildende klare Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke eindampfen liess, dann wieder mit Salpetersäure behandelte, und so noch einigemal, reichliche Krystalle von Bernsteinsäure, die durch Behandlung mit Salpetersäure gereinigt wurden. Er erhielt etwa 8 p. c. vom Gewichte des Bernsteins. Trotz dieser reichen Ausbeute ist die Methode, weil das Bernstein-Colophon dabei verloren geht, technisch nicht anwendbar. — Das bei dieser Operation in der Vorlage sich sammelnde Destillat ist erst grünblau, entfärbt sich aber dann. Neutralisirt man sie mit Kali und erhitzt, so tritt ein unverkennbarer Kamphergeruch auf. Durch Schütteln mit Aether gelingt es in der That, eine Substanz auszuziehen, die mit dem gewöhnlichen Kampher völlig identisch ist. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 350—353.)

Buttersäure bei Gährung von Kartoffelkleien. Wenn man Kartoffeln zerreibt uud in einem Siebe mit kaltem Wasser wäscht, so bleibt ein Rückstand, welcher, in bedeckten Gefässen bei einer nicht unter 30° fallenden Temperatur stehen gelassen, in eine Gährung übergeht, welche nach Scharling von einer beträchtlichen Bildung von Buttersäuse begleitet ist. Versetzt man die Masse vor der Gährung mit etwas kohlens. Natron und übergiesst sie, nachdem sie gegohren hat, mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich der Geruch nach Buttersäure. Behandelt man mit kaltem Wasser, filtrirt, verdampft das Filtrat und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so löst dieser Buttersäure und essigs. Natron auf. Destillirt man die verdampfte Lösung mit Schwefelsäure, so destillirt zuerst eine concentrirte wässrige Lösung von Buttersäure über. Destillirt man die weingeistige Lösung geradezu mit Schwefelsäure, so erhält man ein nach Rum riechendes Destillat. (*Annal. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 313—315.)

Farbstoff der Krebse. De Grote hat durch Erwärmung der gepulverten Krebsschalen mit Kalilauge und Erhitzung der filtrirten rothgelben Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss den Farbstoff in dunkelrothen, in Alkohol löslichen Flocken ausgezogen. (*Comptes rendus XVIII. p.* 444.)

Uebergang der Zuckerarten in den Harn. Aus den Versuchen, welche Kersting darüber angestellt hat, geht hervor, dass sowohl gewöhnlicher Zucker, als Milchzucker unverändert im Urin wieder gefunden werden, wenn man sie in Venen einspritzt oder auch nur in den Sack des Peritonäums

Digitized by Google

bringt. Wird dagegen der Zucker in den Darmkanal gebracht, sei diess nun auf dem gewöhnlichen Wege oder durch Klystiere, so findet er sich in keinem Falle im Urin wieder. (*Dissert. inaugur. auct.* KERSTING. *Lips.* 1844.)

GRAGGO's Wunderbalsam. Dieses Geheimmittel ist nach GULIELMO eine Mischung von *Ol. petrae*, *Ol. terebinth.* u. *Ol. philosophorum.* (*B. Rep. XXXIII. p.* 377.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

Wir nehmen uns die Freiheit, ein geehrtes Publicum auf die ächt ungarischen Blutigel aufmerksam zu machen, welche wir aus unsern Teichen in grosser, mittler und kleiner Sorte zu den billigsten Preisen nach Deutschland und der Schweiz versenden.

Colmar im Elsass. ***Roux u. Lamasse.***

Anzeige.

Einem hochgeehrten pharmaceutischen Publikum erlaube ich mir für den Michaeliswechsel der Gehülfenstellen meine neu begründete pharmaceutische Versorgungsanstalt in **Breslau** zu geneigter Berücksichtigung in Erinnerung zu bringen. Ich werde mich bemühen, die gegenseitigen Wünsche mit aller Sorgfalt zu realisiren, und habe als Honorar für meine Bemühung 1½ Thlr. pränumerando festgesetzt, welche ich jedoch, wenn kein Engagement zu Stande kommt, wieder zurückerstatte. Gleichzeitig empfehle ich meine Vermittlung bei vorkommenden Apothekenverkäufen und bitte hierauf reflectirende Herren Apothekenbesitzer sich gefälligst an mich zu wenden, da sich mehrere zahlungsfähige und sehr solide Käufer bei mir gemeldet haben.

***J. H. Büchler**, Apotheker.*

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

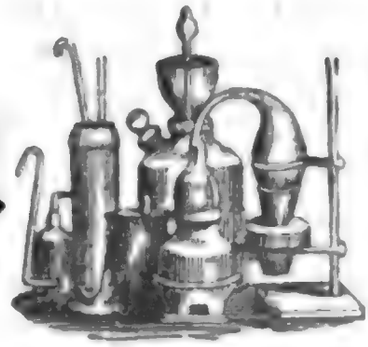
Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



14. August 1844. № 35.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Ausmittlung und quantitative Bestimmung des Arsens, von FRESENIUS und v. BABO. (Schluss.) — SEUBERT's Apparat zum Formen des Phosphors. — Quecksilberventil für Zündmaschinen, von L. v. BABO. — Bestimmung des spec. Gewichts mittels hydrostatischer Cylinderchen, von K. ALBRECHT. — TYLER's Apparate zu Erzeugung kohlensaurer Flüssigkeiten. — WINSOR's dochtloser Brenner für Oellampen. — Ueber Zersetzung des Schwefelcalciums durch Wasser, von H. ROSE. — Erfahrungen über Aufbewahrung der Blutegel, von SCHEIDEMANDEL. — Ueber die nährende Kraft der Sesamölkuchen, von GASPARIN u. PAYEN.

KL. MITTH. Scharfer Stoff unreifer Feigen. — Wiener Zahnkitt. — GAUGER's Zahnbalsam. — Schillern der Flüssigkeiten. — Zur Arsenprüfung. — Dyosminkrystalle. — Arom des *Pancratium maritimum*. — Untersuchungen über die Verdauung. — Cnicin. — Poudre metallique.

Ueber die Ausmittlung und quantitative Bestimmung des Arsens, von FRESENIUS und v. BABO.

(Schluss.)

Methode der Verfasser:

A. Entfärbung und Auflösung. Man nimmt von den zu untersuchenden Substanzen, nachdem man sie, im Falle es zusammenhängende Stücke sind, auf passende Art zerkleinert und nachdem man sie ferner unter allen Umständen sorgfältig gemengt hat, zwei Drittheile und bringt sie in eine geräumige Porcellanschale. Den Rest hebt man für unvorhergesehene Fälle in einem wohlverschlossenen Gefässe auf.

Zu den in der Porcellanschale befindlichen zwei Drittheilen fügt man so viel reine concentrirte Salzsäure (wir setzen voraus, dass alle Reagentien vor ihrer Anwendung nach bekannten Methoden geprüft, und nur durchaus arsenfreie Präparate zur Untersuchung verwendet werden), dass ihr Gewicht dem Gewichte der in dem Gemenge enthaltenen trockenen Substanzen etwa gleichkommt, oder etwas grösser ist, und ferner so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Die Schale wird hierauf im Wasserbade er-

Digitized b

hitzt und in Zwischenräumen von 5 Minuten so lange unter Umrühren chlorsaures Kali in Portionen von etwa einer halben Drachme zu der heissen Flüssigkeit gesetzt, bis der Inhalt der Schale hellgelb, völlig homogen und dünnflüssig geworden ist. Wenn man diesen Punkt erreicht hat, so setzt man nochmals etwa 2 Drachmen chlorsauren Kalis hinzu und nimmt die Schale alsdann aus dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt vorsichtig, je nach seiner Menge, auf ein leinenes Seihetuch oder ein weisses Filter, lässt die Flüssigkeit völlig ablaufen, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus, bis das letzt abfliessende nicht mehr sauer reagirt und vereinigt die Waschwasser mit dem Filtrate. Die gesammte Flüssigkeit engt man nunmehr im Wasserbade bis auf ein Gewicht von etwa 1 Pfd. ein (wobei die hellgelbe Farbe derselben meist bräunlich wird), fügt zu der rückständigen, noch immer sehr sauren Flüssigkeit unter Umrühren so lange eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser, bis der Geruch der letztern merklich hervortritt und erhitzt alsdann nochmals etwa eine Stunde lang, bis der Ueberschuss der schwefligen Säure wieder vollständig verjagt ist.

B. Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen. Die nach A erhaltene, etwa noch einmal so viel als die angewendete Salzsäure betragende Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten in ein Becherglas, leitet etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffs hindurch, spült die Gasleitungsröhre mit etwas Ammoniak ab, vereinigt die erhaltene ammonikalische Lösung mit der Hauptflüssigkeit und stellt das dieselbe enthaltende Glas, mit Druckpapier leicht bedeckt, so lange an einen sehr mässig warmen (30° C.) Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wird auf einem nicht zu grossen Filter gesammelt und ausgewaschen.

C. Reinigung des rohen Schwefelarsens. Den in B erhaltenen Niederschlag, welcher ausser organischen Materien alles vorhanden gewesene Arsen als Schwefelarsen enthält, und in dem möglichenfalls auch noch andere Schwefelmetalle zugegen sein können, trocknet man mit dem Filter in einer kleinen, im Wasserbade erhitzten Porcellanschale völlig, fügt tropfenweise rauchende Salpetersäure hinzu, bis Alles befeuchtet ist, und verdampft alsdann im Wasserbade zur Trockne. Zu dem Rückstande setzt man reines, zuvor erwärmtes Schwefelsäurehydrat bis zu gleichmässiger Befeuchtung, erhitzt alsdann 2—3 Stunden im Wasserbade, zuletzt bei etwas gesteigerter, immer aber nur gelinder Hitze (150° C.) im Sandbade, bis die verkohlte Masse eine bröckelnde Beschaffenheit annimmt. Den Rückstand behandelt man mit 10—20 Theilen destillirten Wassers im Wasserbade, filtrirt, wäschst den Rückstand mit heissem, destillirtem Wasser aus, bis die letztkommenden Tropfen nicht mehr sauer reagiren, und vereinigt die Waschwasser mit dem Filtrat.

D. Gewichtsbestimmung des Schwefelarsens. Die in C erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wird mit etwas Salzsäure vermischt und alsdann genau nach der in B angegebenen Weise mit Schwe-

Digitized by Google

felwasserstoff gefällt. Den erhaltenen Niederschlag filtrirt man, nachdem die darüber stehende Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff gänzlich verloren hat, auf einem möglichst kleinen Filter ab, wäscht ihn sorgfältig aus, übergiesst ihn noch feucht auf dem Filter mit Ammoniakflüssigkeit, wäscht das Filter mit verdünntem Ammoniak so lange aus, als noch etwas aufgenommen wird, verdampft die ammoniakalische Flüssigkeit in einem kleinen, genau gewogenen Porcellanschälchen im Wasserbade, trocknet den Rückstand bei 100°, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt und wägt ihn. Zeigt es sich nach der Reduction, dass der Rückstand nur aus Schwefelarsen bestand, so wird für je einen Theil desselben 0,803 arsenige Säure, oder 0,609 Arsen in Rechnung gebracht. Ist auf dem Filter ein in Ammoniak unlöslicher Rückstand geblieben, so ist derselbe auf Blei, Wismuth, Kupfer u. s. w. zu untersuchen. Blei, Zinn und Quecksilber können ausserdem noch in dem in C erhaltenen kohligen Rückstand sein, daher auch dieser näher untersucht werden muss.

E. Reduction des Schwefelarsens. Man bedient sich zur Reduction des in Fig. 1, Taf. II. abgebildeten Apparates.

A ist eine geräumige Flasche zur Entwicklung von Kohlensäure. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von festem Kalkstein oder Marmor (nicht Kreide, die keinen constanten Strom giebt) angefüllt. Durch die eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korkes geht eine Trichterröhre *a* bis beinahe auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre (*b*) das Gas in den Kolben *B*, in welchem es durch das darin befindliche Schwefelsäurehydrat gewaschen und getrocknet wird. Die Röhre *c* führt die Kohlensäure in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 2 in nicht völlig halber Grösse abgebildet ist. Sie muss aus schwer schmelzbarem Glase bestehen.

Wenn der Apparat zugerüstet ist, tarirt man das Schälchen mit dem Schwefelarsen (siehe *D*) wiederum, nimmt etwa den dritten Theil seines Inhalts auf ein Uhrglas heraus und bestimmt das Gewicht des herausgenommenen Theils durch Zurückwägen. Das Schälchen mit den zwei übrigen Drittheilen wird einstweilen sorgfältig aufbewahrt. Den herausgenommenen, zur Reduction bestimmten Antheil reibt man in einem im Wasserbade zuvor erwärmten Reibschälchen (am besten von Achat) mit etwa zwölf Theilen eines aus drei Theilen trocknem kohlensauren Natron und einem Theil Cyankalium (nach Liebig's Methode bereitet) bestehenden Gemenges zusammen, bringt das innig gemischte Pulver (um keinen Verlust zu erleiden, über einem Bogen Glanzpapier) auf ein schmales, rinnenförmig gebogenes Streifchen Kartenpapier, schiebt dieses in die Reductionsröhre bis *f* ein und dreht alsdann die Röhre halb um ihre Axe. Das Gemenge kommt auf diese Weise an die Stelle *af* der Reductionsröhre zu liegen, ohne dass sie sonst an irgend einem andern Theile beschmutzt wird. Der Papierstreifen wird mit der Vorsicht aus der Röhre gezogen, dass das Gemenge unberührt liegen bleibt.

Die auf diese Weise gefüllte Röhre steckt man nunmehr mittels des Korkes *e* an den Gasentbindungsapparat, entwickelt alsdann durch

Eingiessen von Salzsäure in die Trichterröhre einen mässigen Strom von Kohlensäure, und trocknet das Gemenge aufs sorgfältigste aus, indem man die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer kleinen Spirituslampe sehr gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden und hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dass die einzelnen Blasen ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man den Theil *b* durch eine Spirituslampe zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit einer zweiten starken Weingeistlampe das Gemenge von *a* nach *f* fortschreitend, bis alles Arsen ausgetrieben ist.

Das reducirte Arsen schlägt sich bei *c* als Spiegel nieder, während ein äusserst kleiner Theil bei *d* entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man rückt zuletzt mit der zweiten Lampe bis gegen *b* langsam vor und treibt auf diese Weise alles Arsen, was sich in dem weiten Theile der Röhre angelegt haben kann, nach *c*. Ist dieses geschehen, so schmilzt man die Röhre an der Spitze zu und treibt den Spiegel, durch Erhitzen von *d* nach *c* hin, zusammen, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Ansehen erhält. Die Röhre wird nun bei *f* abgeschnitten, verstopft, versiegelt und den Acten beigelegt. Der Rest des in den Schälchen befindlichen Schwefelarsens, von dem ein Drittheil zur Reduction gedient hat, wird ebenfalls in einem versiegelten Glasröhrchen den Acten beigegeben. Im Falle bei der Reduction durch irgend ein Unglück die Substanz verloren ginge, müsste ein zweites Drittheil des Rückstandes dazu verwendet, und in diesem Falle nur das letzte in unveränderter Form beigelegt werden.

Wären bei dem Schwefelarsen Schwefelzinn oder Schwefelantimon gewesen, so blieben die Metalle derselben beim Auflösen des in der Reductionsröhre befindlichen Rückstandes in reguliniscber Form zurück (Antimon fände sich auch in der Lösung). Sie müssten nach bekannten Methoden bestimmt werden. Ihr Gewicht würde alsdann auf die ganze Menge des im Schälchen erhaltenen Rückstandes berechnet und das Gewicht der ihnen entsprechenden Schwefelverbindungen von dem Gesammtgewicht des Rückstandes abgezogen werden. Der Rest wäre die Menge des dem vorhandenen Arsen entsprechenden Schwefelarsens. (*Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX. p.* 287—313.)

Seubert's Apparat zum Formen des Phosphors.

Seit die Bereitung des Phosphors ein Fabricationszweig von Belang geworden ist, haben auch seine Darstellung, so wie die verschiedenen Operationen, mittels derer er in die im Handel üblichste Form gebracht wird, eine entsprechende, der Bereitung im Grossen angemessenere Umgestaltung erfahren müssen. Eine solche Reform unter andern auch für das bisher gewöhnliche Verfahren beim

Formen des Phosphors in Stangen nothwendig. Diese ältere Methode besteht bekanntlich darin, dass man geschmolzenen Phosphor in Trichterröhren erkalten lässt, und ihn dann mit Drähten herausstösst. Abgesehen von der Zerbrechlichkeit jener Glaswaare in den Händen des gewöhnlichen Laboranten, und dem daraus entstehenden, bedeutenden Aufwande, ist diese Methode so wenig fördernd, dass es Fabriken oft unmöglich wurde, schnell eintretendem Bedarf (der oft mehrere Centner in einer Woche beträgt) zu genügen, blos weil das Formen der Phosphor-Stangen so zeitraubend ist.

Diesem Uebelstande abzuhelfen, construirte der Verfasser, der mehrere Jahre eine Phosphorfabrication im Grossen leitete, einen Apparat, worin das Formen der Phosphor-Stangen leicht und schnell vor sich geht, und deren sich bereits zwei bedeutende Fabriken seit mehreren Jahren mit dem besten Erfolge bedienen.

In diesem Apparate fliesst geschmolzener Phosphor aus einem kupfernen Behälter in horizontal liegende Glasröhren, deren eine Hälfte in warmem Wasser (über 44°), die andere in kaltem sich befindet. Der erstarrte Phosphor im kälteren Theile der Röhre wird herausgezogen, geschmolzener Phosphor fliesst nach, erstarrt ebenfalls, und so bildet sich eine Phosphorstange von beliebiger Länge.

Die Vorrichtung selbst, Fig. 3, Taf. II., besteht in einem kupfernen Kesselchen (*a*), das eingemauert ist und von unten geheizt wird, an dessen rechter Seite ist ein oben offener, wagrechter Canal (*b*) ebenfalls von Kupfer angelöthet, der mit seinem andern Ende in eine hölzerne Wasserbütte (*c*) mündet.

Eine verschiebbare Scheidewand (*d*) theilt den Canal in zwei Theile, die beiden unten beschriebenen Glasröhren gehen durch zwei Oeffnungen in dieser Wand.

In diesem Kesselchen (*a*) steht ein anderes Gefäss von verzinntem Kupfer (*e*), welches ungefähr die Gestalt eines Trichters mit horizontaler Röhre hat. Es ist mit einem Metallhahn (*f*) versehen, dessen horizontaler Durchschnitt in Fig. 4 abgebildet ist.

Auf die vordere erweiterte Mündung des Hahns (*gg*) wird eine Kupferplatte (*h*) dicht schliessend aufgeschraubt; sie ist mit zwei Löchern versehen, auf welchem zwei kupferne, etwa 2″ lange Röhren (*ii*) sitzen; sie dienen zur Aufnahme und Befestigung von zwei fusslangen Glasröhren (*k*), an welchen man einen kleinen wulstigen Rand umgebogen hat, der verhindert, dass sie aus den Kupferröhren (*ii*) herausgezogen werden können.

Die Wasserbütte (*c*) dient zur Aufnahme der fertigen Phosphor-Stangen; um deren Gelbwerden zu verhüten, ist die Bütte durch einen Deckel vor dem Lichte geschützt.

Soll nun mit diesem Apparate Phosphor in Stangen geformt werden, so schliesst man den Hahn (*f*), füllt das Gefäss *e* mit Wasser und Phosphorstücken und bringt diesen durch Erhitzen des Wasserbades *a* zum Schmelzen. Der Arbeiter setzt sich von den freien Raum zwischen die Wasserbütte und das Gemäuer, so dass er den Canal (*b*) in Brusthöhe vor sich hat. Durch schnelles Oeffnen und

Digitized by Google

Schliessen des Hahns, tritt nun eine kleine Menge Phosphor bis vor die Glasröhren ins kalte Wasser (*ll*) und verschliesst sie. Das so gebildete, aus den Röhren ragende, noch unregelmässig geformte Stück Phosphor dient sodann dazu, die dahinter in den Röhren sich bildenden Stangen Phosphors herauszuziehen. Ist einmal dieser Anfang gemacht, so lässt man den Hahn offen und zieht nun abwechselnd den Phosphor bald aus der einen, bald aus der andern Glasröhre, schneidet ihn mit einer starken Scheere ab und lässt ihn in die Bütte fallen. In einer Viertelstunde verwandelt man auf diese Weise leicht 15—20 Pfund Phosphor (den Inhalt des Trichters *e*) in sehr gleich gefärbte und geformte Phosphorstangen, die man auf gewöhnlichem Wege bald mehr bald minder gelb, von ungleicher Dicke und wenigstens mit dem zehnfachen Zeitaufwand nur durch zwei Arbeiter erhalten kann. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 346—348.)

Quecksilberventil für Zündmaschinen, von L. v. Babo.

Diese in Fig. 5 auf Taf. II. abgebildete Vorrichtung besteht in Folgendem: Die oben in eine Spitze ausgezogene und, wie die Zeichnung andeutet, gebogene Barometerröhre *a*, die durch den Kork *b* und eine Lage Siegellack luftdicht in die Glocke *g* eingepasst ist, taucht mit ihrem untern, etwas erweiterten Ende in das Quecksilber *c*. Dieses befindet sich in dem Röhrchen *d*, das durch den mittels Siegellack luftdicht eingepassten und dadurch vor dem Einfluss der Schwefelsäure geschützten Kork *e* in zwei Theile getheilt ist. Der aussen angeschmolzene, ebenfalls aus Siegellack bestehende Ring *f* trägt einen spiralförmig gewundenen Zinkstreifen zur Entwicklung des Wasserstoffs.

Das Röhrchen *d* mit dem Quecksilber und Zink ruht auf dem Glasstab *h*, dessen Form sich aus der Zeichnung ergiebt, und wird durch die Feder *i* in solcher Höhe erhalten, dass das Röhrchen *a* in das Quecksilber eintaucht. Durch das Leitungsröhrchen *k*, das, so wie das Röhrchen *a*, in dem hölzernen Deckel befestigt ist, wird das Schwanken des Glasstabs *h* nach den Seiten verhütet. Drückt man nun auf den Knopf dieses letzteren, so tritt das Rohr *a* aus dem Quecksilber, dieses fliesst aus, und das Gas, das während des Verschlusses durch die Flüssigkeitssäule *lm*, der die 13mal kleinere Quecksilbersäule in der Röhre *a* das Gleichgewicht gehalten hatte, comprimirt ist, strömt durch die Röhre *a* auf den Platinschwamm *n*, bis durch den Druck der Feder *i* das Röhrchen *d* gehoben und der Verschluss wieder hergestellt wird.

Mit geringen Abänderungen lässt sich diese Absperrung sehr leicht auch für die Entbindungsflaschen von Gasarten, die sich in der Kälte entwickeln, wie z. B. Kohlensäure oder Schwefelwasserstoffgas, anwenden. (*Ann. der Ch. u. Pharm. XLIX. p.* 349—350.)

Digitized by Google

Bestimmung des spec. Gewichts mittels hydrostatischer Cylinderchen, von K. Albrecht.

Die Methode des Verf. besteht in der Anwendung von graduirten Glasröhrchen, deren Raumtheilchen nach dem Gewichte des destillirten Wassers auf einer genauen Wage gemessen und die entsprechenden Gewichte einer empfindlichen Gran- oder Probirwage beigegeben sind.

Die ganze Aufgabe, das specifische Gewicht eines Körpers zu finden, besteht bekanntlich darin, zu bestimmen, wie viele Raumtheile Wassers irgend ein starrer oder tropfbar flüssiger Körper einnimmt, und dann aus dem absoluten Gewichte dieser Wassertheile und des verglichenen Körpers eine Verhältnisszahl zu Eins zu berechnen, welche dann anzeigt, wie vielmal bei gleichem Raume der verglichene Körper leichter oder schwerer ist als das Wasser. Durch diese Berechnung werden nun die zwei Zahlen eines Verhältnisses durch eine einzige Zahl ausgedrückt, welche in der Reihe der also gewogenen Körper das specifische Gewicht derselben angiebt.

Die Verfertigung der graduirten Glascylinderchen und der dazu nöthigen Gewichte ist auf folgende Art leicht zu bewerkstelligen. Man nehme eine Glasröhre, deren Luftcylinder eine Dicke von 2 bis 3 Linien des alten französischen Zolles hat. Diese zerschneide man in Stücke von 5 bis 6 Zoll Länge, koche sie in Wasser ½ Stunde lang aus, schleife sie zuerst auf einem Sandsteine, dann mit Wasser und Schmirgel auf einem flachen Eisen oder Kupfer flach ab, und bohre auf die bekannte Weise mittels Terpenthinöl, worin ein wenig Kautschuk aufgelöst ist, mit einem wohlgehärteten Stichel oben am Ende der Röhrchen zwei Löcher am Durchmesser des Cylinderchens, ziehe durch dieselben einen Henkel von feinem Platindraht, um sie an einer Granwage aufhängen zu können, und nun klebe man eine auf folgende Art eingetheilte Papierskale auf jedes der Röhrchen von gleichem Kaliber.

Man verschafft sich ein Messingblech von der Dicke einer halben Linie, dessen Stirne etwa 2 Zoll breit ist. In diese Stirne schneidet man auf die nämliche Art, wie man die Gewindstähle verfertigt, auf einer Drehbank, indem man das Blech gegen einen eingespannten Gewindbohrer drückt, die Zähne des Gewindes, welches blos ⅗ Millimeter Steigung haben darf, ein, feilt die so eingetheilte Stirne keilförmig zu, schleift den Grat ab, und drückt nun die in gerader Linie liegenden Zähne, welche man vorher mit einem Reissblei überstrichen hat, auf einen Papierstreifen ab, decimirt die Theilpunkte und rechnet die Einheit als Tausendtel. Diese Eintheilung ist in Beziehung auf die mechanische Aufgabe, nämlich auf Genauigkeit, die möglichst richige, welcher selbst diejenige nachsteht, die auf einer Theilmaschine bewerkstelligt wurde. Dabei hat dieses einfache Theilinstrument den wesentlichen Nutzen, dass man durch dasselbe leicht eine Menge gleich graduirter Glasröhre und Maassstäbe in wenigen Augenblicken sich selbst verfertigen kann.

Digitized by Google

Um die Röhrchen unten zu verschliessen, kitte man mittels des bekannten Glaskittes aus 1 Gewichtstheil Mastix, 6 Theile Alkohol, 2 Thl. Hausenblase, 16 Thl. Fruchtbranntwein und ½ Th. Ammoniakgummi ein viereckiges Stückchen flaches, mattgeschliffenes Glas als Füsschen an das eben geschliffene Cylinderchen. Die Röhrchen für starke Säuren oder ätzende Alkalien werden unten zugeschmolzen, bei ihrem Gebrauche muss aber eine Tara für das bis an den ersten Theilstrich gehende Wasser abgezogen werden. In den Händen der Kenner werden wohl solche Anstände leicht beseitigt werden; was aber die Verfertigung des zu den Röhrchen gehörigen Gewichtes betrifft, auf dessen Genauigkeit hier, schon wegen der Kleinheit der Raumtheile, natürlich alles ankommt, so wird klar sein, dass man blos ein Normalgewicht von 100 Raumtheilen Wassers in den gleichen Cylinderchen genau abzuwägen braucht, um vermittels einer genauen Probirwage alle übrigen Gewichte darnach verfertigen zu können. Die Art dieses Verfahrens bedarf keiner weitern Erläuterung.

Gebrauch der Röhrchen. Dieser erstreckt sich auf starre Körper, sowohl in compacter als Pulverform, auf Flüssigkeiten jeder Art, und selbst mit einer leichten Abänderung auf kleine Mengen von Gasen.

Um starre Körper nach ihrem Volumen mit diesen Röhrchen zu messen und mit dem Gewichte des Wassers zu vergleichen, ist es vollkommen gleichgültig, welche Flüssigkeit in das Röhrchen gegossen wird; man braucht blos auf der Skale abzulesen, wie hoch dieselbe steigt, wenn das Körperchen hineingeworfen wird, und man darf blos, wie oben, mit den Wasserraumtheilen in sein absolutes Gewicht dividiren, so wird die Verhältnisszahl zu Eins, oder sein specifisches Gewicht herauskommen. Wäre z. B. jenes Stückchen Gold von 484 Theilen des absoluten Gewichts der Wage in die Flüssigkeit, welche etwa 30 Raumtheile des Gläschens einnimmt, geworfen worden, so würde diese auf 55 Theile steigen: folglich wäre es einem Raume von 55 — 30 = 25 Wasservolum-Theilen gleich, und die Berechnung seines specifischen Gewichts geshieht wie oben gezeigt wurde. Eben so kann das specifische Gewicht von Edelsteinen, Salzkrystallen, Mineralien etc. gefunden werden.

Um das specifische Gewicht von kleinen Mengen irgend einer Flüssigkeit zu finden, hat man blos nöthig, dieselbe in das Gläschen zu giessen, ihren Raum auf der Skale abzulesen, sodann zu wägen und die Verhältnisszahl zu 1 Theil Wasser zu berechnen. Gesetzt man hätte in das Glässchen 103 Raumtheile Salzsäure gegossen, und durch Wägung fänden sich für dieselben 123 Gewichtstheile, folglich wäre nach obiger Methode 103 : 123 = 1 : 1,1941, d. i. die Salzsäure hätte ein specifisches Gewicht von 1,1941, oder, was einerlei ist, die 103 Raumtheile Salzsäure sind 1,1941 mal schwerer als 103 Raumtheile Wassers.

Oder man hätte in dem Gläschen 36 Raumtheile absoluten Alkohols, und diese wiegen 28½ Gewichtstheile der Wage, so ist

Digitized by

$36 : 28\frac{1}{2} = 1 : \frac{28\frac{1}{2}}{36} = 1 : \frac{19}{24} = 1 : 0{,}791.$ Demnach ist das specifische Gewicht des Alkokols = 0,791.

Da es öfter vorkommen wird, dass man von einer Flüssigkeit, deren spec. Gewicht man sucht, wenigstens 1 Loth oder mehr hat, so lässt sich mittels unserer Wage ganz leicht dieses Gewicht unmittelbar darstellen. Man macht sich etwas weitere Glasröhrchen mit Platindrahthenkeln, welche unten zugeschmolzen sind, wiegt in denselben 1000 Gewichtstheile Wassers genau ab, feilt an dem Niveau einen Theilstrich und klebt auf das Röhrchen die Zahl der Tara, so darf man nur bis an den Strich eine andere beliebige Flüssigkeit giessen u. wägen, so erhält man durch diese Wägung, nach Abzug der Tara unmittelbar ihr spec. Gewicht. Auf diese Art würden die 1000 Raumtheilchen des Gläschens, mit obigem Alkohol gefüllt, nur 0,791 wägen, und 1000 Theile jener Salzsäure 1,194. Mit einer Pipette kann man leicht die Flüssigkeit bis genau auf den Theilstrich bringen.

Aus dieser Darstellung wird sich ergeben, dass die hydrostatischen Cylinderchen ihrem Zwecke, nämlich das spec. Gewicht kleiner Theile von starren oder flüssigen Körpern zu finden, wirklich auf eine leichte Art entsprechen, und nach der angegebenen Methode kann nun auch die Verfertigung der dazu nöthigen Skalen und Gewichte keiner Schwierigkeit unterliegen, und jeder Chemiker wird sie sich leicht verfertigen können.

Auf Taf. II. ist Fig. 12 eine Ansicht des hydrostatischen Cylinderchens sammt Füsschen, Skale und Henkel. Fig. 13 stellt ein Probir-Cylinderchen vor mit dem Theilstrich C für 1000 Gewichtstheile Wasser, und Fig. 14 zeigt die Transversallinien für die Verfertigung der Gewichts-Einheiten aus Platindraht unter Zehn und unter Eins. (*Dingler's Journal LXXXIX. p.* 428–432.)

Tyler's Apparate zu Erzeugung kohlensaurer Flüssigkeiten.

Die Apparate beziehen sich auf die Bereitung kohlensaurer Getränke, also auf die Sättigung von reinem Wasser, Limonade u. s. w. mit kohlensaurem Gase bis zu einem gewissen Grade. Der Verf. bewirkt dies dadurch, dass er die Flüssigkeit und das Gas durch eine Saug- und Druckpumpe gleichzeitig in ein hemisphärisches Reservoir (von hinreichender Widerstandsfähigkeit) eintreibt, in welchem sich ein Rührapparat bewegt, und aus dem dann sofort die Flaschen gefüllt werden. Der Verf. wendet Flaschen (Fig. 17, Taf. II.) an, welche oben einen Hals *a* zum Entleeren und unten einen zweiten *b* zum Füllen haben.

Die Druckpumpen, deren sich der Verf. bedient, sind doppelter Art, je nachdem nämlich, wie bei einfachen kohlens. Wasser, Wasser

Digitized by Google

und Gas zusammen in das Reservoir gepresst werden sollen, oder getrennt, wie z. B. bei kohlensaurer Limonade.

Eine Pumpe der erstern Art, Fig. 15, besteht aus dem Stiefel *a* und dem langen massiven Kolben *b*; in dem Deckelstücke mündet das in den Behälter führende Rohr *d*, zu welchem der Zugang durch ein Kegelventil *c* gebildet wird; zu beiden Seiten münden Röhren *g* und *h* in den Stiefel, welche mit den Ventilkammern *i i* und durch die Ventile *e* und *f* mit den Röhren in Verbindung stehen, welche das Wasser und Gas herbeiführen. Beim Herabgehen des Kolbens wird sich also die Pumpe durch *g* und *h* mit Gas und Wasser füllen, beim Hinaufgehen wird beides zusammen durch *d* in das Reservoir getrieben.

Für den zweiten Fall passt die Pumpe Fig. 16. Hier bewegt sich in dem Pumpenstiefel *a a* der an einer dicken Stange *c* sitzende, mit Leder geliderte Kolben *b b*; oberhalb steht der Stiefel mit den Armen *h* und *i*, den Ventilkammern *d* und *e*, den Kegelventilen *f* und *g* und den Röhrenleitungen h_1 und i_1 in Verbindung; h_1 führt die Limonade zu, i_1 führt sie in das Reservoir. Unterhalb sind auf gleiche Art durch die Ventile *l* und *m* und die Ventilkammern *j* und *k* die Wege *n* und *o* zugänglich; *n* führt das Gas in den Stiefel, *o* aus der Pumpe in das Reservoir. Bei jedem Aufgange des Kolbens wird daher durch *n* Gas ausgesaugt, durch *i* Flüssigkeit in das Reservoir getrieben, beim Niedergange dagegen durch *h* Flüssigkeit aufgesaugt und durch *o* Gas in das Reservoir getrieben. (*Lond. Journal, conj. Ser. Vol. XXIV. p.* 23—25.)

Winsor's dochtloser Brenner für Oellampen.

Dieser Brenner besteht im Wesentlichen aus einer mit dem Oelbehälter communicirenden Centralröhre *a*, Fig. 18, welche an ihrem obern Ende *a'* offen und daselbst abgerundet ist. Unter dieser Mündung befindet sich eine kleine Schulter oder Hervorragung *b*. Unter dieser Schulter ist die Röhre von einer dünnen metallenen Büchse *c* umgeben, welche eine geneigte Ebene darstellt, über die das aus der Mündung der Centralröhre hervorquellende brennbare Material herabfliesst. Ein dünner metallener Mantel *d* umgiebt sowohl die innere Büchse, als auch den obern Theil der Centralröhre. Dieser äussere Mantel ist länger als die innere Büchse und erhebt sich etwas über die Mündung der Centralröhre, um für ein nachher zu beschreibendes Filtrum oder eine Reihe Metallringe Raum zu lassen; er ist mit dem unteren Ende der inneren Büchse luftdicht verbunden. Rings um dieses untere Ende über der Vereinigungstelle mit dem äusseren Mantel ist eine Anzahl kleiner Löcher *e*, ähnlich denjenigen der gewöhnlichen Gasbrenner, gebohrt, aus denen das an dieser Stelle anzuzündende Oel oder sonstige brennbare Material heraustritt. Diesen Theil des äussern Mantels kann man nach Gutdünken erweitern und die Löcher

Digitized by Google

unter einem Winkel von 15 bis 20° gegen den Horizont bohren. Der über der Schulter *b* befindliche Theil der Röhre ist zur Aufnahme eines ungefähr ¾ Zoll breiten und 2 bis 4 Zoll langen Streifens Leinwand oder ähnlichen Fabrikates bestimmt. Dieser links um die Centralröhre zu wickelnde Streifen dient dem aus der Mündung der Centralröhre hervorquellenden Oel als Filtrum, bevor dasselbe in den engen Raum zwischen der innern Büchse und dem Mantel herabfliesst. Obgleich die Leinwand durch die Hitze, der sie ausgesetzt ist, verkohlt, so entspricht sie doch ihrem Zweck, indem sie ein unstetes Flackern der Flamme, welches sonst statt finden würde, verhütet; übrigens muss sie von Zeit zu Zeit erneuert werden. Denselben Zweck erreicht man durch drei oder vier Metallringe, welche man anstatt der Leinwand in kurzen Abständen über einander um die Centralröhre legt, wie Fig. 19 zeigt.

Um die Höhe des Brenners und des Zugglases zu reguliren, kann man Schrauben anwenden, oder eine Röhre, die in einer Stopfbüchse verschiebbar ist. Das Niveau des Oels in dem Behälter fällt gerade unter die in den Brenner gebohrte Löcherreihe. Die dünnen Metallbüchsen müssen aus einem Metalle angefertigt werden, welches sich ohne Nachtheil bis zur Rothglühhitze erwärmen lässt und nicht leicht einer Corrosion in Folge chemischer Einwirkung unterliegt. Silber, Silberlegirungen und Platin besitzen diese Eigenschaft und verdienen daher den Vorzug.

Die Lampe wird dadurch angezündet und in Thätigkeit gesetzt, dass man zuerst die Metallbüchsen mit Hülfe von etwas Weingeist rothglühend macht; der Weingeist ist in einer Art Löffel enthalten, der so eingerichtet ist, dass er die Centralröhre rings umgiebt. Sobald der Brenner die geeignete Temperatur erreicht hat, lässt man das Oel allmälig zufliessen. Das Oel quillt aus der Mündung der Centralröhre hervor, fliesst durch das Filtrum oder die erwähnten Ringe hinab in den engen Raum zwischen der innern Büchse und dem Mantel und kommt an den rings um den Mantel angeordneten Oeffnungen zum Vorschein. Da das Oel auf seinem Wege einer sehr starken Hitze ausgesetzt war, so hat es sich in Gas zersetzt, ehe es die Brennmündung erreicht. Einmal angezündet unterhält die Flamme von selbst die zum fortdauernden Brennungsprocess erforderliche Temperatur. (*Lond. Journal, conj. Ser. Vol. XXIII. p.* 168.)

Ueber Zersetzung des Schwefelcalciums durch Wasser, von H. Rose.

Vor einiger Zeit suchte der Verf. zu zeigen, dass die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden sich nicht unzersetzt in Wasser auflösen, sondern durch dasselbe in Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Schwefelmetall, und in Hydrate der Erden

Digitized by Google

zerfallen, welche, wie beim Schwefelbaryum, sich mit dem Schwefelmetall verbinden können. Durch die verschiedene Löslichkeit der entstandenen Producte im Wasser lassen sich dieselben von einander trennen.

Da von den drei alkalischen Erden die Kalkerde die schwerlöslichste ist, so bleibt bei der Behandlung des Schwefelcalciums mit Wasser die grösste Menge des gebildeten Kalkerdehydrats unaufgelöst zurück, während das Sulphhydrür aufgelöst wird. Bei den ziemlich bedeutenden Mengen, welche R. zu seinen Versuchen anwandte, konnte er das Kalkerdehydrat nicht so vollständig auswaschen, dass es gar kein Schwefelcalcium mehr enthielt.

Berzelius hält es für wahrscheinlich, dass die Gegenwart von Kohle, mit welcher das Schwefelcalcium gemengt ist, wenn man es durch Glühen von schwefelsaurer Kalkerde mit Kohle bereitet hat, hierbei eine wirksame Rolle spiele, weil Schwefelcalcium, durch Behandlung von gebrannter Kalkerde mit Schwefelwasserstoffgas bei erhöhter Temperatur erhalten, sich anders zu verhalten scheine.

R. hat indessen unmittelbar nach Bekanntmachung seiner Abhandlung das reinste Schwefelcalcium hinsichlich seines Verhaltens zum Wasser untersucht, und dasselbe Resultat wie früher erhalten. R. leitete Schwefelwasserstoffgas über sehr reine Kalkerde, die bis zum Rothglühen erhitzt wurde, so lange, bis kein Wasser mehr gebildet wurde. Das erhaltene Schwefelcalcium, CaS, war von rein weisser Farbe. — Dieses Schwefelcalcium mit ausgekochtem Wasser in verschlossenen Gefässen zu sehr oft wiederholten Malen übergossen, gab zuerst Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium und endlich nur reines Kalkwasser, während Kalkerdehydrat zurückblieb, das bei seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelte. Es glückte nicht, bei Versuchen im Kleinen eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalkerdehydrat zu erhalten, die bei der Bereitung der Soda sich erzeugen und bei der Behandlung derselben mit Wasser ungelöst zurückbleiben soll, wie allgemein die Sodafabrikanten und mehrere Lehrbücher der Chemie und Technologie angeben.

Die Zersetzung des Schwefelcalciums durch Wasser erklärt die Entstehung der nicht unbedeutenden Menge von einer höheren Schwefelungsstufe des Natriums, welche man bei der Behandlung der rohen Soda mit Wasser erhält, wenn aus derselben kohlensaures Natron dargestellt werden soll. Da die rohe Soda aus kohlensaurem Natron und Schwefelcalcium besteht, so entsteht bei der Einwirkung des Wassers auf dieselbe Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium und kohlensaure Kalkerde, durch die Zersetzung des sich auflösenden Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums durch kohlensaures Natron. Das Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium verwandelt sich sehr leicht durch die oxydirende Einwirkung der Luft in eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums, welche sich in der Mutterlauge des kohlensauren Natrons findet.

Digitized by Google

Andererseits enthält diese Mutterlauge besonders ätzendes Natron, das durch Einwirkung des aus dem Schwefelcalcium sich erzeugenden Kalkerdehydrats auf die verdünnte Auflösung des kohlensauren Natrons entstehen kann. Wenn sich die höhere Schwefelungsstufe des Natriums gebildet hat, so kann sie neben Natronhydrat bestehen, ohne an letzteres selbst bei erhöhter Temperatur den Ueberschuss des Schwefels abzugeben. (*Pogg. Annal. LXI. p.* 669—671.)

Erfahrungen über Aufbewahrung der Blutegel, von Scheidemandel.

Der Verf. hat die gegründetste Erfahrung gemacht, dass sich eine Menge von 140—160 Blutegeln in einem Zuckerglase zwei bis drei Maass fassend, mit $^1/_3$ reinen, weichen Wassers versehen, so gut hielten, dass vom Mai bis October von 100 Stücken nur 2 Stück umkamen. In den Sommermonaten, oder so lange bis Frost eintritt, bewahrt der Verf. seine Blutegel in einem Schranke, der neben der Apotheke in einer Kammer steht und dessen eine halbe Thür nicht ganz verschlossen wird, auf, so dass die Egel sich nur im Halbdunklen befinden. In diesem Schranke werden durchaus keine Geruch ausstossenden Substanzen aufbewahrt, sondern nur leere Glasgeräthschaften und Papier. Die Egel erhalten nun in dem oben erwähnten Glase ohne irgend einen andern Zusatz im Sommer alle 2 Tage von dem reinen Wasser, dabei beobachtet man aber genau, dass das zu erneuernde Wasser dieselbe Temperatur habe, als das, in welchem sich die Blutegel befinden, was man dadurch am leichtesten bezweckt, dass man immer einen steinernen Krug mit 8 Maass dieses Wassers in dem Schranke selbst aufbewahrt.

Um nun ganz gewiss zu sein, dass das reine Wasser die Sterblichkeit der Egel verhindere, stellte der Verf. mit acht verschiedenen Trinkwassern, die sämmtlich in und in der Nähe von Creussen vorkommen, und auch mit Flusswasser Versuche an.

Aus sämmtlichen Versuchen geht nun hervor, dass der Blutegel ein reines weiches Wasser zu seiner Erhaltung bedingt, und namentlich ist ein etwas dunkler Ort zur Aufbewahrung gewiss gut. Um nun auch dieses genau zu ermitteln, stellte man vier Zuckergläser, jedes mit 25 Stück mittelgrosser Egel, das erste in den benannten Schrank, das zweite auf einen Tisch, der nicht unmittelbar dem Sonnenlichte ausgesetzt war, das dritte an ein Fenster, das gegen Abend lag, und das vierte in einen ganz finstern Keller, in dem keine ausdünstenden Gegenstände sich befanden. In Zeit von acht Tagen hatten sich die Blutegel in der Art vermindert, dass in dem Schranke kein Todter, auf dem Tische ein Todter, an dem Fenster vier Todte und drei ganz matte, und in dem Keller sechs Todte und zwei dem Sterben nahe sich befanden, weshalb man die drei Gläser zu den

in dem Schranke befindlichen stellte und auch nach 14 Tagen keinen todten Egel mehr hatte. (*Buchn. Repert. XXXIV. p.* 46—52.)

Ueber die nährende Kraft der Sesamölkuchen, von Gasparin u. Payen.

Bei der grossen Verwendung, welche das Sesamöl neuerdings in Frankreich findet, ist die Frage nach der Möglichkeit der Anwendung der dabei gewonnenen Oelkuchen zur Fütterung des Mast- und Milchviehes von grosser praktischer Wichtigkeit. Die Verf. haben darüber zunächst einen Versuch mit einem säugenden Schafe gemacht. Hierbei waren allerdings wegen der Unmöglichkeit, das Schaf von der Heerde zu trennen und von der Weide fern zu halten, keine reinen Resultate zu erwarten. Man untersuchte zuerst die von dem Schafe bei dem gewöhnlichen Futter gelieferte Milch. Sie reagirte deutlich alkalisch. Bei freiem Weiden bestand sie aus 75,6 Wasser, 10,5 Butter, 7,54 Käsestoff, 6,36 Milchzucker und Salze; wenn dagegen das Schaf einige Stunden des Tages im Stalle gehalten wurde, aus 79,5 Wasser, 6,7 Butter, 6,92 Käsestoff und 5,88 Milchzucker und Salzen. Durch dieFütterung mit Sesamölkuchen veränderte sich die Milch dem Anscheine nach nicht.

Ein Versuch mit einer Kuh wurde von Damoisbau angestellt. Die Milch dieser Kuh enthielt bei der gewöhnlichen, aus 32 Kil. Runkelrüben, 2,667 Grummet, 2,667 Remoulage, 4,00 Luzerne, 6,00 Haferstroh und 0,05 Salz zusammengesetzten Nahrung 13,84 p. c. feste Substanz, worin 3,53 Butter. Die tägliche Ausbeute betrug 15½ Litres.

Als man dagegen mit 6,666 Kil. Sesamölkuchen, 26,667 Wasser, 2,667 Grummet, 2,667 Remoulage, 6,00 Haferstroh und 0,05 Salz fütterte, erhielt man täglich 17 Litres, worin 15,95 p. c. feste Substanz und davon 4,287 Butter. Der Geschmack der Milch war vortrefflich.

Die angewendeten Sesamölkuchen bestanden aus 44,135 stickstoffiger Substanz (worin 6,79 Stickstoff), 19,723 stickstofffreie organische Substanz, 8,172 Oel, 18,00 Salze u. s. w., 9,97 Wasser. (*Comptes rendus XVIII. p.* 797—802.)

Kleinere Mittheilungen.

Scharfer Stoff unreifer Feigen. Landerer verschaffte sich von 400 frischen Feigen die Milch enthaltenden Schalen, und nachdem er dieselben ganz klein geschnitten, digerirte er sie in einer Retorte mit 30 Unzen absolutem Weingeist bei ganz gelinder Wärme zu wiederholten Malen. Die von den Schaalen abfiltrirte Flüssigkeit unterwarf er der Destillation, indem er

Digitized by Go

nur 6 Unzen davon abdestillirte, von welchen er abermals nur 2 Unzen abzog. Der noch etwas warme Alkohol war vollkommen klar und hatte einen so ausserordentlich scharfen Geschmack, dass nur wenige Tropfen hinreichten, die Zunge und die Lippen zu entzünden; auch der Geruch war scharf und zu Thränen reitzend. Durch allmäliges Erkalten dieser alkoholischen Flüssigkeit begannen sich darin feine, glänzende Flimmerchen zu zeigen, die sich auf der Oberfläche sammelten und durch einen Trichter davon abgesondert werden konnten. Sie betrugen jedoch nur 2½ Gran. Durch stärkeres Abkühlen in einer Gefrierbüchse schieden sich noch einige Flimmerchen ab, so dass man davon im Ganzen 3¼ Gran aus 400 Feigen erhielt. Diese Krystallschuppen waren neutral und schmolzen bei ganz gelinder Wärme zu einer ölähnlichen Flüssigkeit, die sich bei 50° R. entzündete, unter Ausstossung eines stark zum Husten reizenden Dampfes und unter Zurücklassung einer sehr voluminösen Kohle. In Aether und Oelen lösten sich diese Schüppchen auf, und diese Lösungen brachten auf die Augenlieder und Lippen eingerieben eine heftige Entzündung hervor. In einer Glasröhre erhitzt, schmolzen sie, und verflüchtigten sich ohne Rückstand und ohne ein Sublimat zu bilden. In Aetzkali lösten sie sich auf, und durch Salpetersäure wurden sie geröthet. (*Buchn. Rep. XXXIV. p.* 70—72.)

Wiener Zahnkitt. v. Wirth in Wien kam zuerst auf die Idee, die hohlen Zähne mit Asbest zu verstopfen, der vorher in einen Zahnbalsam getaucht ist. Dieser Balsam ist von Ostermaier in München mit Glück nachgemacht, aber ebenfalls nicht publicirt worden. Er ist eine Auflösung von westindischem Copal in absolutem Alkohol, dem etwas *Ol. Menth. piper.* zugesetzt ist. Dieser Balsam wird mit feingeriebenen weichem Asbest gemengt. Wird der Kitt in die mit der beigegebenen Zahntinctur — welche eine zusammengesetzte Guajak-Myrrhen-Tinctur ist — wohl ausgepinselte Zahnhöhle gebracht, so erhärtet er durch Verdunstung des Alkohols zu einer Masse, die so fest haftet, dass sie mehrere Wochen nicht erneuert zu werden braucht. (*B. Rep. XXXIII. p.* 213—217.)

Gauger's Zahnbalsam zum Ausfüllen hohler Zähne ist folgender: 2 Unzen Mastix werden in 3 Unzen absol. Alkohol gelöst, die Lösung vom Bodensatze abgegossen und darin 9 Unzen trockner Tolubalsam mit Hülfe der Wärme aufgelöst; darauf einige Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen und dann der Balsam in kleine weithalsige Gläser vertheilt. Der Balsam wird mittels Baumwolle angewendet. (*B. Rep. XXXIII. p.* 211.)

Schillern der Flüssigkeiten. Fleischmann macht darauf aufmerksam, dass dieses Schillern keineswegs von einem besondern Schillerstoff abhängig sei, sondern sich in vielen alkaloidhaltigen und bitterstoffhaltigen Flüssigkeiten (besonders wenn sie durch etwas Ammoniak alkalisch gemacht sind) wiederfinde. Eine Auflösung von 10 Gran schwefels. Chinin in 1 Unze schwefelsäurehaltigen Wassers schillert stark blau. (*B. Rep. XXXIII. p.* 374.)

Zur Arsenikprüfung. Pettenkofer meint, man könne vielleicht seiner auf die Anwendung des Kali zu Ausziehung der arsenigen Säure gegründeten Methode den Vorwurf machen, dass bei der Einwirkung des Kalis auf thierische Substanz etwas Schwefelkalium entstehen und dadurch Arsenik gefällt werden müsste. Er hat sich nun zwar durch directe Versuche überzeugt, dass

diess nicht der Fall ist, weil die stets nur geringe Menge von Schwefelkalium sich an der Luft rasch oxydirt. Indessen würde jeder Einfluss der Art beseitigt werden, wenn man die alkalische Lösung zuletzt mit etwas kohlens. Bleioxyd behandelte, um den Schwefel zu entfernen. (*B. Rep. XXXIII. p.* 328—336.)

Diosminkrystalle. Landerer hat beobachtet, dass sich aus einer weingeistigen Tinctur der Buccoblätter beim Stehen kleine Kryställchen abschieden, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether u. äther. Oelen, auch verdünnten Säuren löslich, von bitterem Geschmack, in der Hitze unter balsamischem Geruch zersetzbar, aus den sauren Lösungen durch Alkalien nicht fällbar waren. (*B. Rep. XXXIV. p.* 63.)

Arom des *Pancratium maritimum*. Die Blüthen dieser in Griechenland häufigen Pflanze sind äusserst wohlriechend; es gelang jedoch Landerer weder durch Destillation noch durch Digestion mit Weingeist ein äther. Oel darzustellen. Schichtete man aber die Blüthen mit Leinwandstreifen, welche mit ganz geruchlosem Mandelöle getränkt waren, so nahm das Oel den Geruch der Blüthen auf. (*B. Rep. XXXIV. p.* 63.)

Untersuchungen über die Verdauung. Barnard u. Barreswil haben verschiedene Substanzen in Magensaft aufgelöst und diese Lösungen durch die Jugularvene einem Hunde eingespritzt. War die Substanz assimilirbar, so verschwand sie im Blute, liess sich selbst in den Excrementen nicht nachweisen, so z. B. Zucker und Eiweiss. Spritzte man nur wässrige Lösungen dieser Körper ein, so fanden sie sich unverändert im Urin wieder, wie Zucker, Eiweiss u. Leim. Letzterer aber ist auch dann im Urin wiederzufinden, wenn er in Magensaft gelöst worden war. Nährt man Thiere nur mit Zucker, Eiweiss oder Gallerte, so sind beide erste nicht im Blute u. im Urin nachzuweisen, wohl aber findet sich Leim unverändert im Urin wieder. Die Verf. halten dies für den besten Beweis, dass Leim kein Nahrungsstoff sei. (*Comptes rendus XVIII. p.* 783—786.)

Cnicin heisst eine Substanz, welche Nativelle aus der *Centaurea benedicta* dargestellt hat; dasselbe findet sich nach Scribe auch in allen Cynarocephaleen. Es krystallisirt in durchsichtigen, weissen, geruchlosen, bitter schmeckenden, völlig neutralen, luftbeständigen, schmelzbaren, in der Hitze zersetzbaren Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem mehr lösen. Die Lösung setzt bei längeren Kochen einen zähen Körper ab. Alkohol wirkt gut, Aether wenig lösend; die Substanz besteht aus 62,9 C, 6,9 H, 30,2 O. (*Comptes rendus XV. p.* 808.)

Poudre metallique heisst ein in Paris zum Ausfüllen der Zähne als Arkanum verkauftes Mittel; es ist von Quecksilber umgeben, welches vor der Anwendung weggepresst wird, wobei sich Ammoniak entwickelt und der weiche Rückstand zu einem starren Metall verhärtet. Es scheint ein Ammonium-Silber-Amalgam zu sein. (*B. Rep. XXXIII. p.* 218.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

(Hierzu eine Steindrucktafel № II.)

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

21. August 1844. № 36.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Neue Versuche über die spec. Wärme der Körper, von Regnault. — Ueber die Eigenschaften des Arsenik- und Antimon-Wasserstoffgases, in Beziehung auf gerichtlich-chemische Nachweisung des ersteren, von Jacquelain. — Untersuchung der *Eschscholtzia californica*, von Walz.

KL. MITTH. Schwefelsaures Eisenoxyd-oxydul. — Verfälschtes Lycopodium. — Analyse des Mineralwassers von Soultz-les-Bains in den Vogesen, von Kopp. — Untersuchung des Nilschlamms, von Lassaigne.

Neue Versuche über die spec. Wärme der Körper, von Regnault.

Wir haben im Centralblatt 1840. S. 738 ff. die Gründe angegeben, welche den Verf. damals veranlassten, die Vermischungsmethode zu seinen Bestimmungen zu wählen und die vom Verf. befolgte Methode beschrieben und durch Abbildungen erläutert. Indessen ist doch die Vermischungsmethode da nicht anwendbar, wo man die Körper nur in sehr kleiner Menge und nur in Pulvergestalt haben kann, ferner wo es darauf ankommt, zu bestimmen, ob ein Körper in verschiedenen Krystallformen und Zuständen dieselbe specifische Wärme hat. Endlich passt sie nicht für sehr flüchtige Flüssigkeiten. — Nun lassen sich zwar (s. a. a. O.) gegen die Abkühlungsmethode viele und gegründete Einwürfe machen, aber der Verfasser glaubte doch durch zweckmässige Abänderung der Methode dieselbe anwendbar machen zu können. Für feste Körper hat er sie folgendermaassen ausgeführt:

Man bringt die pulverisirte Substanz in eine kleines cylindrisches, silbernes, vergoldetes und gut polirtes Gefäss Fig. 6 (Taf. II.) von 25 Millimeter Höhe und 15 Millim. Durchmesser. In die an der Decke befindliche Tubulatur wird ein kleines Thermometer mit cylindrischem Reservoir eingekittet. Der Boden des Gefässes ist ein Deckel, den man abnehmen kann, um das Gefäss mit dem Pulver zu füllen, welches man fest drückt. Dieses Gefäss wird nun mittels

Digitized by Google

der durch eine aufgekittete Hülse am Thermometerrohre befestigten Scheibe *bb* im Mittelpunkte des Abkühlungsgefässes Fig. 7 aufgehangen. Dieses Abkühlungsgefäss ist ebenfalls cylindrisch, von Messingblech und innen durch Lampenruss geschwärzt; es hat einen Hals und da, wo dieser beginnt, einen Rand *aa*, auf welchen sich die Scheibe *bb* auflegen kann. Ist diess geschehen, so bringt man über die Spindel des Thermometers ein oben geschlossenes Glasrohr, welches unten in dem Ringe *cd* fest gekittet ist. Der Ring *cd* passt genau auf den an den Hals des Gefässes gelötheten Ring *ef* und zwischen Beide kommt ein Lederstreif. Beide Ringe sind dergestalt an ihrer äussern Fläche abgeschrägt, dass man den Ring mit Charnier Fig. 8 dergestalt anlegen kann, dass eine in denselben geschnittene Furche die gemeinschaftliche Kante beider Ringe in sich aufnimmt und also durch Anziehung der Schraube *F* alles fest zusammengepresst werden kann. Man ist so im Stande einen absolut luftdichten Schluss zu erzeugen, der doch ohne alle Anstrengung sogleich wieder gelöst werden kann. Die kleine seitliche Tubulatur *t* dient, um den Apparat durch das eingekittete Glasrohr *v* mit einer Luftpumpe in Verbindung zu bringen. Da man stets auspumpt, so weit es die Pumpe gestattet, hat man auch stets dieselbe Luftverdünnung. Vor dem Versuche trocknet man den Apparat dadurch aus, dass man ihn in Wasser von 40° C stellt und mehrmals hintereinander luftleer macht, während man dazwischen durch Schwefelsäure getrocknete Luft eintreten lässt.

Man lässt nun den Apparat in Wasser von 40° stehen, bis das kleine Thermometer 35° zeigt, nimmt ihn dann heraus und umgiebt ihn mit gestossenem Eise. Sobald das Thermometer 20° erreicht, löst man einen Secundenzähler aus, dessen Einrichtung die Anmerkung einzelner Zwischenpunkte gestattet, ohne ihn anzuhalten. Man notirt die Zeiten, nach welchen das Thermometer 15°, 10°, 5° erreicht, nimmt dann den Apparat aus dem Eise, bringt ihn wieder in Wasser von 40°, versichert sich der gehörigen Luftleere und wiederholt den Versuch; giebt der zweite Versuch dieselben Zahlen, so ist diess ein Beweis, dass die Luftleere genügend war; durch Luftinhalt wird die Abkühlungszeit sehr abgekürzt (sie ist in der Luft bei gewöhnlichem Druck nur halb so gross, wie im Vacuo).

Das vom Verf. angewendete Thermometer hatte ein cylindrisches Reservoir von 17 Millimeter Höhe und 2,5 Millim. Weite, welches 1,44 Grm. Quecksilber enthielt; die Spindel war mit dem Diamant von 5 zu 5 Graden getheilt und die Entfernung zweier Theilstriche 12 Millim.

Sind nun M und M′ die von zwei Substanzen in das Gefäss gebrachten Gewichtsmengen, c und c′ ihre specifischen Wärmen, k der Werth des Silbergefässes und des eingetauchten Thermometertheiles in Wasser, und t und t′ die Abkühlungszeiten, so ist $\frac{M' c' + k}{M c + k} = \frac{t'}{t}$. Der Werth von k kann auf zweierlei Art ge-

Digitized by Google

funden werden: 1) Man kann ihn aus dem Gewichte des Silbergefässes, des eingetauchten Thermometertheiles und des darin enthaltnen Quecksilbers direct berechnen:

Quecksilber	1,435	=	Wasser	0,0474
Glas	0,240	=	„	0,0474
Silber	3,645	=	„	0,2078

k = 0,3026 Grm.

2) Man kann in das Silbergefäss zwei Körper nach einander bringen, deren spec. Wärme nach der Methode der Vermischung genau bestimmt ist, und die Abkühlungszeiten ermitteln. Auf diese Art kann man in obiger Formel für alle Werthe bestimmte Zahlen substituiren mit Ausnahme von k, dass man also nachher leicht berechnen kann. Aus den mit Eisen und mit Blei angestellten Versuchen fand der Verf. für k 0,2643; 0,2811; 0,2672.

Man wird aus der angehängten Tabelle IV. sehen, dass die Zahlen, welche man nach der Abkühlungsmethode findet, sehr von den nach der Vermischungmethode gefundenen abweichen; ja selbst für ein und denselben Körper giebt, wie Tabelle V. zeigt, die Vermischungsmethode ausserordentlich abweichende Resultate je nach dem Grade der Zusammendrückung des Pulvers, und es scheinen ausserdem noch andre nicht bekannte Umstände von Einfluss auf das Resultat zu sein. Der Verf. vermied sorgfältig jedes Fettigwerden des Gefässes, er wusch es vor dem Versuche mit Alkohol; er liess zuweilen die Schwärzung des äussern Gefässes weg; er ersetzte das Messingefäss durch ein Glasgefäss u. s. w.; auf keine Weise erhielt er befriedigendere Resultate. Auch dadurch, dass er statt des Thermometers ein thermoelektrisches Element in das Gefäss brachte und durch ein Galvanometer die Abkühlung maass, gelangte er zu keinem der grössern Complication des Apparats entsprechenden Ziele.

Für feste Körper scheint man also doch auf die Anwendung der Abkühlungsmethode verzichten zu müssen.

Bei Flüssigkeiten fällt der Einfluss ungleicher Zusammendrückung ganz und der Einfluss ungleicher Leitungsfähigkeit fast ganz weg, und sie geben daher noch bessere Resultate. Die ersten Versuche stellte der Verf. so an, dass er geradezu die zu prüfende Flüssigkeit in ein Thermometer einschloss, dieses durch Vergleichung mit einem guten Quecksilberthermometer von 5 : 5 Graden graduirte und nun geradezu in den vorhin für feste Körper beschriebenen Apparat an die Stelle des Thermometers brachte. Man erhielt so sehr übereinstimmende Resultate, aber die Versuche erfordern viel Zeit. Später wurde daher die Methode abgeändert; man brachte die Flüssigkeit in ein cylindrisches Glasgefäss *a* Fig. 9, welches mit einer Röhre aus einem Stück bestand, die von *b* bis *c* enger war, als oberhalb. Durch *b c* konnte gerade das kleine Thermometer eingeführt werden. Man brachte die Flüssigkeit nach *a* durch eine ausgezogne Pipette,

Digitized by Google

liess die Flüssigkeit bis *m* steigen, brachte dann das Thermometer hinein, wodurch das Niveau bis *n* stieg, und führte dann den Versuch wie früher aus. Auf diese Art bleibt das Gefäss *a* während der ganzen Versuchs voll, da sich bei der Abkühlung Flüssigkeit aus der Röhre zurückzieht; nun ist zwar die Flüssigkeit des Rohres stets etwas kühler, aber der daraus entstehende kleine Fehler ist lange nicht so gross wie der, welcher aus einer unvollkommenen Anfüllung von *a* (und daher veränderliche Grösse der Strahlungsfläche) entstehen würde. Auch wird so bei flüchtiger Flüssigkeit jeder Einfluss einer Destillation aus *a* nach dem kälteren Halse hin beseitigt.

Das spec. Gewicht der geprüften Flüssigkeiten für Temperaturen von 0° bis 20° wurde mittels des Apparates Fig. 10 bestimmt. Man füllte den ganzen Apparat mit der Flüssigkeit, tauchte ihn dann in Eis, bis er die Temperatur desselben angenommen hatte, nahm hierauf die Flüssigkeit bis zum Striche *m* weg, trocknete den obern Theil sorgfältig aus und wog den Apparat. Dann brachte man ihn in Quecksilber von 10°, stellte das Niveau bei *m* her, wog wieder, und so auch bei 15° und 20°. Aus diesen Versuchen liess sich das Gewicht der angewendeten Flüssigkeit bei allen hier vorkommenden Temperaturen sicher berechnen. Die Constante *k* wurde aus dem Gewichte des Glasgefässes berechnet, mit Zugrundelegung der in der Tabelle VII. für Wasser und Terpenthinöl gefundnen Werthe.

Vergleichende Versuche, die in Tab. VI. zusammengestellt sind, zeigten, dass für Flüssigkeiten die Resultate der Abkühlungs- und der Vermischungsmethode recht gut stimmen; nur der Alkohol bietet eine etwas grössere Abweichung dar. Tab. VII. enthält die Bestimmung der spec. Wärme mehrerer Flüssigkeiten nach der Abkühlungsmethode, deren Capacität früher schon durch die Vermischungsmethode gefunden war, doch gelten letztere Zahlen für 10—100°, erstere für 5—20° und sind daher nicht vergleichbar. — Der Verf. hat die spec. Wärme von Chlorzinn, Chlortitan und Chlorsilicium bestimmt, um dadurch vielleicht auf die wahre Zusammensetzung der Chlorsiliciums zu kommen. Nimmt man Kieselerde = SiO_2 und Chorsilicium = $SiCl_2$, so hat man:

	Spec. Wärme.	Atomgewicht.	Product.
Zinnchlorid	0,1413	1620,5	229
Titanchlorid	0,1813	1188,9	215,6
Chlorsilcium	0,1907	1070,2	204

Wollte man nun auch die nicht unbedeutende Differenz der Producte vernachlässigen, so findet man doch, dass die oben angenommene Zusammmensetzung durch die spec. Wärme der Kieselerde selbst nicht bestätigt wird:

	Spec. Wärme.	Atomgewicht.	Product.
Zinnoxyd	0,09326	935,3	87,23
Titansäure	0,17164	503,7	86,45
Kieselerde	0,19132	385,0	73,65

So bleibt also die Frage unentschieden. Flüssigkeiten erlauben we-

Digitized by Google

gen der schnellen Aenderung ihrer spec. Wärme mit der Temperatur noch weniger sichere Schlüsse. Nur Versuche über die spec. Wärme der Gasarten lassen einen tiefen Blick in die Gesetze der specifischen Wärme hoffen. Diese sind nun freilich die schwierigsten, aber der Verf. hofft, diese Schwierigkeiten noch zu überwinden.

Tab. I. Spec. Wärme einiger Flüssigkeiten nach der Vermischungsmethode.

	Anfängliche Temper.	Endliche Temper.	Spec. Wärme.
Terpenthinöl *	98°.12	16°,79	0,4631
	99,68	15,44	0,4603
	99,36	17,09	0,4783
Tereben	99,13	16,04	0,4656
Terebilen	97,25	15,45	0,4580
Camphilen	99,00	16,23	0,4518
Citronöl	99,10	16,43	0,4879
Orangenöl	98,55	16,93	0,4886
Wachholderöl	97,60	12,82	0,4770
Petrolen	98,74	16,58	0,4684

Tab. II. Spec. Wärme einiger festen Körper in verschiedenen Dichtigkeitszuständen, nach der Vermischungsmethode.

	Spec. Gew.	Spec. Wärme.
Weicher Stahl	7,8609	0,1165
Derselbe, gehärtet	7,7982	0,1175
d'Arcet's Cymbelmetall, hart (80 Kupfer u. 20 Zinn)	8,5797	0,0858
Dasselbe, weich	8,6343	0,0862
Bononische Glasthränen, hart	—	0,1923
Dieselben durch Erwärmung der Sprödigkeit beraubt	—	0,1937

* Aus frühern Versuchen des Verf. ergiebt sich im Mittel 0,426. Diese Zahl gilt aber für 5—20°, während die gegenwärtige für circa 100° bis circa 15° das Mittel ist. Das schnelle Wachsen der spec. Wärme des Terpenthinöls mit der Temperatur bestätigt sich hierdurch. Ueberhaupt scheint die Veränderung der spec. Wärme mit der Ausdehnbarkeit in directem Verhältniss zu stehen. Darauf ist sehr Rücksicht zu nehmen, wenn man die bekannte Verdampfungswärme so stark ausdehnbarer Flüssigkeiten, wie Terpenthinöl u. s. w. bestimmen will. — Man sieht übrigens, dass die spec. Wärme der isomeren kohlenwasserstoffigen Oele weit weniger differirt, als Siedepunct u. sp. Gew.

Digitize

Tab. III. Spec. Wärme des Schwefels nach der Vermischungmethode.

Natürlicher, krystallisirter Schwefel	0,1776
Vor zwei Jahren geschmolzner Schwefel	0,1764
Vor zwei Monaten „ „ „ „	0,1803
Ganz frisch „ „ „ „	0,1844

Tab. IV. Spec. Wärme einiger festen Körper nach der Abkühlungsmethode.

	Spec. Wärme durch Abkühlung.			Durch Vermischung.
	20°—15°	15°—10°	10°—5°.	
Antimon	0,06424	0,06367	0,06305	0,05077
Gekörntes Zinn	0,05504	0,05546	0,05477	0,05623
Gefeiltes Bankazinn	0,05662	0,05614	0,05651	0,05623
Zink	0,09123	0,09252	0,09142	0,09555
Cadmium	0,05938	0,05969	0,05908	0,05669
Wismuth	0,03639	0,03788	0,03732	0,03084
Arsenik	0,09019	0,09085	0,09006	0,08140
Kupfer	0,08847	0,08913	0,08842	0,09515
Platinschwamm	0,03509	0,03449	0,03509	0,03293
Silber, gefeilt	0,05424	0,05458	0,05433	0,05701
	0,05620	0,05612	0,05611	0,05701

Tab. V. Spec. Wärme des gefällten Silbers nach der Abkühlungsmethode.

	20°—15°	15°—10°	10°—5°
1. Wenig zusammengedrückt	0,08535	0,08441	0,08519
2. Stärker „ „	0,05844	0,05772	0,05781
3.	0,05749	00,5713	0,05749
4.	0,05609	0,05601	0,05666
5.	0,05777	0,05767	0,05793
6.	0,06069	0,06038	0,06093
7. Stark mit dem Hammer geschlagen und gerieben	0,05634	0,05671	0,05654
8. Noch stärker zusammengedrückt	0,05616	0,05624	0,05650

Digitized by Google

Tab. VI. Spec. Wärme einiger Flüssigkeiten nach der Vermischungsmethode und nach der Abkühlungsmethode (k = 0,145).

	Spec. Gewichte.			Abkühlungzeit in Secunden.			Spec. Wärme durch Abkühlung.			Durch Vermischung.
	20—15°	15—10°	10—5°	20—15°	15—10°	10—5°	20—15°	15—10°	10—5°	(Mittel)
Terpenthinöl	0,8646	0,8686	0,8726	198	286	511				0,414
Chlorcalciumlösung	0,3078	1,3105	1,3163	386	557	1000	0,6462	0,6389	0,6423	0,6448
Alkohol von 36°	0,8332	0,8372	0,8414	275	398	706	0,6725	0,6651	0,6588	0,6588
Dito verdünnter	0,9017	0,9055	0,9094	356	515	929	0,8518	0,8429	0,8523	0,8413
Dito noch mehr verdünnt	0,9323	0,9359	0,9394	411	596	1073	0,9752	0,9682	0,9770	0,9402
Concentr. Essigsäure	1,0704	1,0750	1,0795	336	489	881	0,6589	0,6577	0,6609	0,6502
Wasser	0,9990	0,9996	1,0000	446	649	1156	—	—	—	1,0000

Digitize

Tab. VII. Spec. Wärme verschiedener flüssiger Körper nach der Abkühlungsmethode (k = 0,145, von No. 18 an = 0,160).

	Spec. Gewicht.			Abkühlungszeit in Sec.			Spec. Wärme.		
	20—15°	15—10°	10—5°	20—15°	15—10°	10—5°	20—15°	15—10°	10—5°
1. Quecksilber	13,5580	13,5700	13,5820	210	300	533	0,0290	0,0283	0,0282
2. Tereben	0,8564	0,8605	0,8645	199	285	509	0,4267	0,4156	0,4154
3. Citronöl	0,8518	0,8558	8,8597	206	297	536	0,4501	0,4424	0,4489
4. Petrolen	0,8888	0,8921	0,8953	207	301	537	0,4342	0,4325	0,4321
5. Benzin	0,8888	0,8887	0,8931	192	277	507	0,3932	0,3865	0,3999
6. Nitrobenzin	0,2054	1,2107	1,2159	221	321	579	0,3499	0,3478	0,3524
7. Chlorsilicium	1,4884	1,4983	1,5083	167	244	438	0,1904	0,1904	0,1914
8. Chlortitan	1,7322	1,7403	1,7487	180	260	466	0,1828	0,1802	0,1810
9. Chlorzinn	2,2368	2,2492	2,2618	180	261	471	0,1416	0,1402	0,1421
10. Phosphorchlorür	1,5911	1,6001	1,6091	180	262	472	0,1991	0,1987	0,2017
11. Schwefelkohlenstoff	1,2676	1,2750	1,2823	165	240	428	0,2206	0,2183	0,2179
12. Aether	0,7185	0,7241	0,7297	201	294	530	0,5157	0,5158	0,5207
13. Schwefeläthyl	0,8356	0,8406	0,8456	212	304	549	0,4772	0,4653	0,4715
14. Jodäthyl	0,9348	1,9457	1,9567	176	257	460	0,1584	0,1584	0,1587
15. Alkohol	0,8072	0,8113	0,8150	250	359	639	0,6148	0,6017	0,5987
16. Opaläther	1,0898	1,0953	1,1010	250	363	661	0,4554	0,4521	0,4629
17. Holzgeist	0,8130	0,8173	0,8217	247	354	636	0,6009	0,5868	0,5901
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18. Jodäther	0,9348	1,9457	1,9567	180	261	472	0,1569	0,1556	0,1574
19. Bromäther	1,4582	1,4679	1,4775	184	267	484	0,2153	0,2135	0,2164
20. Chlorschwefel	1,6793	1,6882	1,6970	195	283	512	0,2038	0,2024	0,2048
21. Krystallisirb. Essigs.	1,0535	1,0591	1,0647	251	365	654	0,4618	0,4599	0,4587

(*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. T. IX. Nov.* 1843. *p.* 322—349.)

Digitized by Google

Ueber die Eigenschaften des Arsenik- und Antimon-Wasserstoffgases, in Beziehung auf gerichtlich-chemische Nachweisung des ersteren, von JACQUELAIN.

Der Verf. hat schon früher bei Gelegenheit von Untersuchungen über den Isomorphismus zwischen Ammoniak und den Wasserstoffverbindungen des Arsens, Antimons und Phosphors Versuche über das Verhalten des Arsenik- und Antimonwasserstoffgases zu verschiedenen Salzlösungen gemacht. Er entwickelte die Gase aus einem Gemenge von 2 Th. arseniger S. (oder 7,07 Th. Brechweinstein), 50 Zink u. 1000 Wasser durch Zusatz von Schwefelsäure, und liess sie durch ein Rohr austreten, welches bis auf den Boden eines mit den Salzlösungen gefüllten Gläschens reichte. Beide Gase veränderten die Lösungen von schwefels. Kobalt, schwefels. Nikel, schwefels. Zink, schwefels. Mangan, wolframs. Ammoniak, Brechweinstein gar nicht; beide trübten Chloruran, färbten vanadins. Ammoniak gelb, trübten Zinnchlorür langsam unter Bildung eines röthlichbraunen Niederschlags, gaben mit schwefelsaurem Cadmium einen braunen, allmälig wieder verschwindenden Niederschlag, mit schwefels. Kupfer desgleichen, sehr schwache Niederschläge mit salpeters. Tellur, salpeters. Blei u. Chlorwismuth. Chlorplatin wurde von Antimonwasserstoff wenig getrübt, von Arsenwasserstoff mit der Zeit schwarz gefällt, molybdäns. Ammoniak wurde dagegen von ersterem schwach gefällt, von letzterem gar nicht verändert; Antimonchlorür gab mit Arsenwasserstoff einen schwachen Niederschlag, mit Antimonwasserstoff nichts, chroms. Kali wurde von Arsenwasserstoff nicht verändert, von Antimonwasserstoff reichlich gefällt. Goldsalze, neutral oder sauer, werden von beiden Gasen schwarz gefällt; filtrirt man den aus reducirtem Gold bestehenden Niederschlag (der mit der Zeit sich in der Flüssigkeit wieder auflöst) alsbald ab, so wird das Filtrat bei Antimonwasserstoff weder von Schwefelwasserstoff noch von Zinnchlorür gefällt, während es bei Arsenikwasserstoff wohl mit letzterem auch nichts, aber mit ersterem einen gelben Niederschlag giebt. Silbersalze, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthalten, werden ebenfalls durch beide Gase reducirt, das Filtrat ist in beiden Fällen silberfrei, wird aber bei Arsenwasserstoff durch Schwefelwasserstoff gefällt, bei Antimonwasserstoff nicht. Sublimatlösung, neutrale, giebt mit Arsenikwasserstoff erst einen schwarzen, später gelbbraunen, endlich ganz schwarz werdenden Niederschlag (ist die Lösung sauer, so ist der Niederschlag gelb, so lange man ihn nicht mit grossem Ueberschuss von Arsenikwasserstoff behandelt); das Filtrat enthält nur Spuren von Quecksilber, u. durch Salzsäure lässt sich kein Schwefelarsen darin nachweisen. Durch Antimonwasserstoff giebt Sublimatlösung einen graulichweissen Niederschlag, und das Filtrat verhält sich wie oben.

Der Verf. wiederholte nun die Versuche mit Gold-, Silber- und Quecksilberlösung in der Art, dass er aus einem Gemenge von 50 Th. Zink u. 700 Th. Wasser durch allmäligen Schwefelsäurezusatz Wasserstoffgas entwickelte, dieses durch einen Fig. 11 (Taf. II.) abgebil-

Digitized by Google

deten Waschapparat (*A* Entwicklungsflasche, *B* Trichter für die Schwefelsäure und Sicherheitsrohr, *C* Kugelapparat) leitete, dessen Kugeln mit der entsprechenden Metallsalzlösung halb gefüllt waren, und nun, als ganz reines Wasserstoffgas durch den Apparat strömte (wodurch die Lösungen nicht verändert wurden), in die Flasche einige Tropfen einer Auflösung von arseniger Säure oder von Brechweinstein fallen liess, dann aber die Gasentwicklung bis zu Comsumtion von 120 Th. Schwefelsäure langsam fortsetzte. So wurde die Totalität des entwickelten Arsenik- oder Antimonwasserstoffs von den Metalllösungen absorbirt, und zwar geschah die Absorption meist schon vollständig in den beiden ersten Kugeln, während die Flüssigkeit in den folgenden sich nicht veränderte. Die Erscheinungen bei der Absorption waren die oben angegebenen; in einer mit conc. Salpetersäure angesäuerten Silberlösung scheidet sich nichts ab, aber das Gas wird dennoch absorbirt. Am empfindlichsten zeigt sich Goldlösung, dann Sublimat, am wenigsten Silber.

Bei Anwendung von Gold ist das Arsen in der Lösung; man braucht das Filtrat nur mit schwefliger Säure zu reduciren, um das Gold abzuscheiden und dann das Arsen durch Schwefelwasserstoff zu fällen. Beim Quecksilber muss der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und dann so lange mit Wasser gekocht werden, bis er sich ganz in metallisches Quecksilber und aufgelöste arsenige Säure zersetzt hat. Bei Anwendung von Silber ist die erforderliche sehr grosse Menge von Wasser zum Auswaschen des beträchtlichen Chlorsilberniederschlags sehr unbequem.

Die oben mitgetheilten Beobachtungen hatte der Verf. schon 1840 in einen versiegelten Paquet der Akademie übergeben. Jetzt theilt er nun mit, dass er darauf eine praktische brauchbare Methode zu Nachweisung des Arsens gegründet habe; dieselbe entwickle auch bei Gegenwart organischer Substanzen die kleinsten Mengen Arsenik als Arsenikwasserstoffgas, condensire letzteres auf eine Weise, die es sogleich von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff u. Phosphorwasserstoff trennen würde, wenn diese zugegen wären, u. gebe endlich auch einen sichern Weg zu Unterscheidung von Antimonwasserstoff u. Arsenwasserstoff. Als absorbirende Substanz ist Chlorgold allen andern vorzuziehen, wie sich aus folgenden Versuchen ergiebt, welche zeigen, dass schwefels. Silber, so gut es auch Arsenwasserstoff absorbirt, doch in Bezug auf Schwefelwasserstoff weniger sicher wirkt.

Der Verf. liess sehr kleine Quantitäten von Schwefelwasserstoff — gemengt mit vielem Wasserstoff (etwa 33 Litr.) — durch einen Apparat gehen, der durch eine fein ausgezogene S förmige Röhre mit dem Entwicklungsapparate verbunden war, und aus einer gerade mit Amianth gefüllten Röhre 2 Kugelapparate mit 6 Kugeln und einer U förmigen Röhre bestand. Die Kugeln waren mit der Metallsalzlösung gefüllt, die letzte Röhre in allen Versuchen mit Porcellanscherben, welche mit Chlorgoldlösung befeuchtet waren. Bei Anwendung von essigs. Blei in den Kugeln wurde die Flüssigkeit der ersten Kugel zwar schwarz gefällt, aber in dem letzten Rohre fand doch deutliche Goldreduction statt. Bei Silberlösung und Goldlösung fand in dem letzten Rohre

Digitized by Google

keine Reduction statt, aber beim Silber erstreckte sie sich doch bis in die Kugeln des zweiten Apparates, während sie beim Golde in den drei ersten Kugeln beendigt war.

Nach Dumas wird bekanntlich Schwefelsäurehydrat bei + 20° durch trocknes Wasserstoffgas zersetzt. Der Verf. leitete durch eine Reihe von Metallsalzlösungen 33 Litres aus chemisch reinen Materialien entwickelten Wasserstoffgases; das Gas ging erst durch ein Waschrohr mit Chlorgold, dann durch ein gleiches mit Barytwasser, darauf durch 2 U förmige Röhren mit frisch geglühtem Chlorcalcium, durch 2 gekrümmte, 1 Metre lange, mit durch reine Schwefelsäure befeuchtetem Bimsstein gefüllte Röhren, endlich durch zwei mit der Metallsalzlösung gefüllte Apparate und zuletzt durch ein mit Porcellanfragmenten und Chlorgoldlösung versehenes Prüfungsrohr. Saurer salpetersaurer Baryt wurde nicht gefällt, wohl aber Gold im letzten Rohre; salpeters. Silber zeigte in beiden Röhren Reduction, aber auch das Chlorgold; bei Anwendung von Chlorgold fand in dem ersten Rohre Goldreduction und Bildung von Schwefelsäure statt, weiterhin nicht. Wurde der Bimsstein mit zweitem Schwefelsäurehydrat befeuchtet, so war die Reduction weit schwächer, bei noch grösserer Verdünnung hörte sie fast ganz auf. Es ergiebt sich hieraus einmal, dass Chlorgold schweflige Säure am besten absorbirt, und ferner, dass die Schwefelsäure in der That durch Wasserstoffgas reducirt wird, aber um so weniger, je mehr Wasser sie enthält. — Diese Bildung von etwas schwefliger Säure erklärt die kleinen Abweichungen in Dumas Arbeit über das Atomgewicht des Wasserstoffs.

Ein Versuch belehrte endlich den Verf., dass auch Phosphorwasserstoffgas äusserst präcis von Chlorgold absorbirt wird.

Die Chlorgoldlösung ist hiernach also unbedingt die beste Flüssigkeit zu Absorption der genannten Gase. Indem sie reducirt wird, bilden sich, je nach der Art der Wasserstoffverbindung, Phosphorsäure, Schwefelsäure, arsenige Säure, Antimonoxyd. Es ist ganz klar, dass also ein in dem Filtrate entstehender Niederschlag durch Schwefelwasserstoff nur Schwefelarsen sein kann. — Der Verf. löste in 700 c. cent. Wasser 0,0002 Gr. arsenige Säure, entwickelte dann mit Hülfe von 80 Gr. Zink u. Schwefelsäure 26 Litres Gas, die er durch Chlorgold leitete; es fand deutliche Reduction statt, und im Filtrate zeigte Schwefelwasserstoff noch Arsen an, wenn auch nicht in wägbarer Menge; setzte man dagegen 0,001 Gr. arseniger Säure zu, so liess sich aus der reducirten Goldlösung 0,0012 Gr. Schwefelarsen abscheiden (= 0,0009 Arsenik). In einem besondern Versuche überzeugte sich der Verf. noch, dass das aus mit Salzsäure versetzten Lösungen arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff gefällte, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschene und bei 100° getrocknete Schwefelarsen in der That genau = $As_2 S_3$ ist. 0,324 arsenige Säure gaben 0,402 Schwefelarsen; u. 0,336 dieses Schwefelarsens enthielten 0,131 Schwefel.

Der Verf. entwickelte in dem Marsh'schen Apparate der französischen Commission aus einer Flüssigkeit, welche nur $^2/_{5000000}$ Arsenik enthielt und also nach Regnault durchaus keine Flecken mehr

Digitized by Google

gegeben haben würde, das Gas und leitete es durch Chlorgold; sowohl die Reduction, als die Wirkung des Schwefelwasserstoffs im Filtrate waren unzweifelhaft.

Der Verf. empfiehlt demnach folgende Methode zu gerichlicher Nachweisung des Arsens:

Man zerschneidet und zerreibt zuvörderst die zu untersuchenden Theile, ohne Wasserzusatz, wo nöthig aber unter Anwendung von Etwas durch Salzsäure ausgewaschnem Sande, vertheilt dann 100 Grm. der Masse in ½ Litre Wasser und leitet in der Kälte Chlorgas durch, bis die suspendirte animalische Substanz weiss geworden ist, verstopft dann das Gefäss, lässt über Nacht stehen, filtrirt durch Leinen, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, erhitzt dann das sorgfältig gemessene Filtrat zum Kochen, um den Chlorüberschuss zu verjagen, und bringt es mit 80 Gr. Zink in eine Flasche, in welche man einerseits durch ein S förmig gekrümmtes Rohr Schwefelsäure zugiessen kann, und welche andererseits durch ein Rohr — welches mit durch Schwefelsäure befeuchteten Amianth erfüllt ist — mit dem Kugelapparate in Verbindung steht. Letzterer enthält so viel Chlorgoldlösung, dass etwa ½ Grm. Gold darin ist. Man schreitet nun zur Gasentwicklung. Ist diese beendigt, so wird der Goldüberschuss der Lösung durch schweflige Säure reducirt, aufgekocht, filtrirt und aus dem Filtrate das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Hat man Knochen u. dergl. zu untersuchen, so raspelt man sie, bindet das Pulver in ein Tuch und kocht es mit sehr verdünnter Salzsäure aus; die erhaltene Lösung wird wie oben geprüft, nur dass man hier, wegen der Anwesenheit von Kalksalzen, das Gas nicht durch Schwefelsäure, sondern durch Salzsäure entwickelt. Der gelatinöse Rückstand im Tuche wird wie oben mit Chlor behandelt.

Der Verf. behandelte auf diese Art normale Eingeweide, Muskelfleisch und Knochen vom Rinde; in allen Fällen trat eine Reduction von Gold ein, nie aber enthielt die Flüssigkeit Arsen; in einem Falle, wo 100 Gr. Muskelfleisch mit ⅒ Milligr. arseniger Säure versetzt wurden, gab die nach dem Berichte der Akademie ausgeführte Marsh'sche Methode kein Arsen in der mit Blech umkleideten Röhre, wohl aber wurde in dem darauf folgenden Chlorgoldapparate das Arsen deutlich nachgewiesen. (*Ann. de Ch. et de Phys. Trois. Sèr. T. IX.* 1843. *Dec. p.* 472—499.)

Untersuchung der *Eschscholtzia californica*, von Walz.

Der Verfasser hat eine sehr ausführliche Untersuchung über die Bestandtheile von Wurzel und Kraut dieser den Papaveraceen angehörenden Pflanze angestellt, von welcher wir aus Mangel an Raum nur die Hauptresultate mittheilen können. Die aufgefundenen, nur qualitativ bestimmten Bestandtheile sind folgende:

Digitized by Google

Wurzel.	Kraut.
Alkaloid, mit Säure hochrothe Salze gebend	—
Desgl., mit Säuren weisse Salze bildend	Weises in Aether lösliches Alkaloid,
Desgl., mit Schwefelsäure violett werdend	Desgl.
Bitterer rothbrauner Farbstoff	Desgl.
Brauner, in Wasser u. Alkohol löslicher Farbstoff	—
Eigenthümliche Säure	Desgl.
Citronsäure	Desgl.
Aepfelsäure	Desgl.
Salzsäure	Desgl.
Phosphorsäure	Desgl.
Schwefelsäure	Desgl.
Braune, humusartige Säure	Desgl.
Braune basische Substanz	Desgl.
Kali	Desgl.
Kalk (Spuren)	Desgl.
Thonerde	Desgl.
Eisenoxyd	Desgl.
Pflanzenschleim	Desgl.
Grünbraunes Harz	Desgl.
— —	Grünes Harz,
— —	Chlorophyll,
Gummi	Desgl.
Pflanzeneiweiss	Desgl.
Zucker	Desgl.
Pflanzenfaser	Desgl.

Ueber die drei Alkaloide wird der Verf. eine besondere Abhandlung publiciren; vorläufig macht er folgende Angaben über die Darstellung derselben:

1. Alkaloid, mit Säuren rothe Salze gebend. Man zieht die getrocknete Wurzel bis zur völligen Erschöpfung mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser aus, filtrirt und verdampft den klaren rothgelben Auszug so weit, dass er ungefähr das vierfache der angewandten Wurzel beträgt; man fällt mit Ammoniak, worauf ein eigenthümlich violett gefärbter Niederschlag entsteht, den man, gut abgewaschen und gelinde getrocknet, mit Aether in Digestion bringt. In sämmtliche ätherische Auszüge wird nun so lange trocknes salzsaures Gas geleitet, als ein hochrother Niederschlag entsteht, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Aether abgespült wird. In diesem Zustande ist die salzsaure Verbindung noch nicht vollkommen rein, sie schliesst noch Harz, andere Alkaloide und Farbstoff ein, weshalb sie in reinem Wasser gelöst und die schon blutrothe Lösung von neuem mit Ammoniak gefällt wird. Das Lösen des Ammoniakniederschlags

Digitized by

in Aether, Fällen durch salzsaures Gas, Auflösen in Wasser und Fällen mit Ammoniak, muss so oft wiederholt werden, bis das vom Ammoniakniederschlage abfiltrirte Waschwasser farb- und geschmacklos abläuft. So gereinigt, stellt es ein grauweisses, ins Violette spielendes Pulver dar, welches alle Säuren neutralisirt und damit krystallisirbare hochrothe Salze bildet.

2. Scharfes weisses Alkaloid, in Aether löslich. Dieses erhält man aus dem Kraute dadurch am Besten, dass man ebenfalls mit essigsaurem Wasser in der Real'schen Presse extrahirt und den erhaltenen klar filtrirten Auszug mit Ammoniak fällt. Der erhaltene gut ausgewaschene Niederschlag wird so lange mit schwach ammoniakalischem Wasser abgewaschen, als dieses noch gefärbt abläuft. Der Niederschlag selbst wird in gelinder Wärme getrocknet und zur Entfernung des Farbstoffs in Aether gelöst. Von dem in Aether löslichen Theil destillirt man den Aether ab, löst nun nochmals in Essigsäure auf und fällt aufs neue durch Ammoniak, digerirt nochmals mit ammoniakalischem Wasser, löst wieder in Säure und fällt. So lange als das Abwaschwasser nicht farblos abfliesst, muss diese Operation öfter wiederholt werden; auch durch Digeriren mit Thierkohle lässt sich der essigsauren Lösung der Rest des Farbstoffes entziehen. Auf angegebene Weise verfahren, stellt besagtes Alkaloid ein weisses Pulver dar, für sich fast geschmacklos, dagegen aber schmecken die ätherische und alkoholische Lösung stark bitter; die Säuren werden vollständig gesättigt, und alle (farblose) Salze besitzen einen sehr bittern und scharfen Geschmack.

3. Bitteres weisses Alkaloid, mit Schwefelsäure violett werdend. Nachdem aus den essigsauren Auszügen, sowohl des Krautes als der Wurzel, die klar filtrirt waren, durch Ammoniak die beiden bereits angeführten Alkaloide gefällt worden sind, werden sämmtliche Abwaschwasser gesammelt und aufs Genaueste mit Essigsäure neutralisirt, und hierauf so lange mit Gerbstoff (Gallusinfusion) versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; der gesammelte und gut ausgewaschene Niederschlag wird nun gelinde getrocknet und dann mit Kalkhydrat und Weingeist von 0,840 spec. Gewicht angerührt und in Digestionswärme gebracht. Nach einiger Zeit giesst man den Weingeist ab und digerirt mit neuem, was so lange wiederholt wird, als der Weingeist noch etwas davon aufnimmt. Die erhaltenen Tincturen, die stark alkalisch reagiren, werden gemischt und kohlensaures Gas durch dieselben geleitet, dann der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt; den Rückstand verdampft man zur Trockne und zieht ihn mit heissem destillirtem Wasser aus, hierdurch werden die Alkaloide in der Art getrennt, dass blos das in Wasser lösliche aufgenommen wird und die übrigen ungelöst bleiben. Alle wässrigen Auszüge werden nun zur Trockne verdampft und der Rückstand in Aether gelöst. Er löst sich bis auf eine geringe Menge von Farbstoff; nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine krystallinische, in der Wärme zusammenfliessende Masse. In diesem Zustande ist sie in Wasser ziemlich löslich, die Lösungen besitzen einen starken, ekelhaft bittern Ge-

Digitized by Google

schmack; im verdünnten Zustande werden sie durch Ammoniak nicht gefällt, wohl aber im concentrirten; das Alkaloid fällt in weissen voluminösen Flocken, die zu einem weissen Pulver eintrocknen, welche schon bei gelinder Wärme zu einer harzartigen Masse zusammenschmelzen. In Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich, und auch diese Lösungen sind von oben erwähntem Geschmacke. Mit Säuren verbindet es sich und stellt in Wasser leichtlösliche Salze dar; die hundertfache Verdünnung färbt Schwefelsäure noch prachtvoll violett. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VII. u. VIII.*)

Kleinere Mittheilungen.

Schwefelsaures Eisenoxyd-oxydul. Wenn man nach Poumarède ein Gemenge von 2 Th. Eisenvitriol und 2 Th. neutr. schwefels. Eisenoxyd mit 5—6 Th. destill. Wasser behandelt, so tritt nach 15—20 Minuten eine ziemliche Erwärmung ein, es entsteht eine klare braune Lösung, u. durch Abdampfung krystallisirt ein Salz, welches durch Abwaschen und Umkrystallisiren in langen, dünnen, blassgrünen, styptisch schmeckenden, prismatischen Nadeln erhalten werden kann. An der Luft oxydirt sich das Salz nur langsam. Erhitzt schmilzt es erst im Krystallwasser, giebt Wasser, darauf die Schwefelsäure des Oxydsalzes, und zuletzt die Zersetzungsproducte des Eisenvitriols. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Nach der Analyse ist es $= Fe_2 O_3, 3 SO_3 + Fe O, SO_3 + 10$ aq. Mittels dieses Salzes kann man nun eine ganze Reihe anderer Salze darstellen, in der das Eisenoxydul durch eine Basis der Magnesiagruppe ersetzt ist, die aber sonst dieselbe Formel haben. Diese Salze haben das eigne, dass aus ihren Lösungen durch Alkalien stets beide Oxyde zusammengefällt werden, und dass sie mit kohlens. Kali u. Ammoniak stets Niederschläge bilden, die sich im Uebermasse des Fällungsmittels wieder lösen; auch Cyaneisenkalium, chroms. Kali u. s. w. geben allemal Niederschläge, die beide Metalle zusammen enthalten und dem Doppelsalze in der Zusammensetzung entsprechen. (*Comptes rendus XVIII. p.* 854—857.)

Verfälschtes Lycopodium. Nach Schenk kommt von Schweinfurt aus auf Dampfmühlen gemahlnes Erbsenmehl als Lycopodium in den Handel. Das Mikroskop u. Jod werden die Sache leicht nachweisen. (*B. Rep. XXXIII. p.* 376.)

Analyse des Mineralwassers von Soultz-les-Bains in den Vogesen, von Kopp. Das Wasser ist kalt, perlt nicht, reagirt schwach alkalisch, bildet an der Luft keinen Absatz. Es enthält per Litre: 0,036 Grm. freie Kohlensäure, 0,431 doppelt kohlens. Kalk, 0,278 schwefels. Kalk, 0,267 schwefels. Natron, 0,200 schwefels. Magnesia, 3,189 Chlornatrium, 0,009 Bromkalium, 0,004 Jodkalium, 0,004 Kieselerde, Spuren von Phosphorsäure, Eisenoxyd und organischer Substanz. (*Comptes rendus XVIII. p.* 875—878.)

Untersuchung des Nilschlamms, von Lassaigne. Der untersuchte Schlamm hatte, bei 100° getrocknet, 2,385 spec. Gewicht; er bestand

Digitized by Google

in 100 aus: 42,5 Kieselerde, 24,25 Thonerde, 13,65 Eisenoxyd, 3,85 kohlens. Kalk, 1,20 kohlens. Magnesia, 0,05 Magnesia, 2,8 Ulminsäure und stickstoffige organische Substanz u. 10,7 Wasser. (*Comptes rendus VIII. p.* 873.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

Einem hochgeehrten pharmaceutischen Publikum erlaube ich mir für den Michaeliswechsel der Gehülfenstellen meine neu begründete pharmaceutische Versorgungsanstalt in **Breslau** zu geneigter Berücksichtigung in Erinnerung zu bringen. Ich werde mich bemühen, die gegenseitigen Wünsche mit aller Sorgfalt zu realisiren, und habe als Honorar für meine Bemühung 1½ Thlr. pränumerando festgesetzt, welche ich jedoch, wenn kein Engagement zu Stande kommt, wieder zurückerstatte. Gleichzeitig empfehle ich meine Vermittlung bei vorkommenden Apothekenverkäufen und bitte hierauf reflectirende Herren Apothekenbesitzer sich gefälligst an mich zu wenden, da sich mehrere zahlungsfähige und sehr solide Käufer bei mir gemeldet haben.

***J. M. Büchler**, Apotheker.*

Bei **Firmin Didot frères** in **Paris** ist nun vollständig erschienen und kann durch alle Buchhandlungen Deutschlands bezogen werden:

Traité de Physique

considérée dans ses Rapports avec la Chimie et les Sciences Naturelles

par ***M. Becquerel,***

de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, Professeur-Administrateur au Muséum d'Histoire naturelle.

2 forts volumes avec planches. Prix 4 Thlr. 20 Ngr. (16 gGr.)

Früher erschien:

Éléments d'Électro-Chimie

appliquée aux Sciences naturelles et aux Arts,

par ***M. Becquerel.***

1 vol. avec planches. Prix 2 Thlr. 5 Ngr. (4 gGr.).

Bei **C. F. Winter**, akademischen Verlagshandlung in **Heidelberg**, ist so eben erschienen:

Bemerkungen über das Verhältniss

der

Thier-Chemie

zur

Thier-Physiologie,

von ***Justus Liebig.***

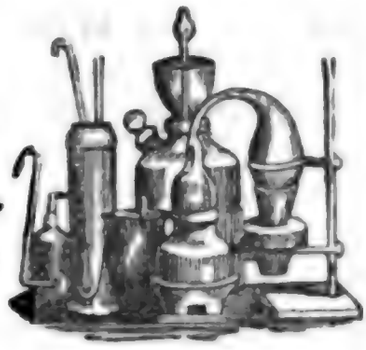
8. geh. 10 Sgr. 36 Kr. Rhein., oder 30 Kr. C. M.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.



28. August 1844. № 37.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Producte der Einwirkung des Schwefelammoniums auf einige organische Körper und über die copulirten Säuren der Chlornaphtalinverbindungen, von Dr. N. ZININ. — Ueber die Zusammensetzung des Narcotins und einiger Zersetzungsproducte desselben, von JOHN BLYTH.

KL. MITTH. Auflöslichkeit mehrerer Salze. — Falsche Columbo. — Schillerstoff aus *Tamarix gallica.* — PRIPP's *Taffetas vesicans.* — *Succus Liquiritiae depuratus.* — Rothes Quecksilberoxyd. — *Mel despumatum.* — Wässriges Aloëextract. — *Globuli Tartari.* — Verbindung von Blausäure mit Bittermandelöl. — Kupfersaure Salze. — Wassergehalt der Jodsäure. — Lipyl und Spiryl. — *Axungia porci lota.* — Antirheumatisches Papierpflaster von A. STERGE.

Ueber die Producte der Einwirkung des Schwefelammoniums auf einige organische Körper und über die copulirten Säuren der Chlornaphtalinverbindungen, von Dr. N. ZININ.

Das Nitronaphtalese löst sich ziemlich leicht in mit Ammoniak gesättigtem Weingeiste zu einer schön dunkelkarminrothen Flüssigkeit auf, welche, mit Schwefelwasserstoff behandelt, allmälig ihre rothe Farbe verliert und bei der vollkommenen Sättigung grünlich braungelb wird. — Kocht man diese Flüssigkeit, so schlägt sich aus derselben eine verhältnissmässig grosse Quantität Schwefel in Pulverform nieder; — bei der Destillation muss man folglich die Maassregeln beobachten, welche bei der Darstellung des Naphtalidams vorgeschrieben sind.

Sobald aus der Flüssigkeit sich kein Schwefel mehr abscheidet, setzt man zu derselben Wasser und kocht einmal gut auf, filtrirt schnell die kochendheisse Auflösung durch Papier und lässt erkalten; es krystallisirt aus derselben eine reichliche Menge langer, dünner, glänzender Nadeln von kupferrother Farbe. In der Retorte bleibt eine dunkelbraune, fast schwarze, harzige, in der Hitze zähe Masse; — man kocht diese mehrmal wiederholt mit reinem Wasser so lange aus, bis in dem abgekühlten Absude sich keine Krystalle mehr bilden.

Digitized by Google

Jetzt wird alles Herauskrystallisirte von dem Wasser durch Filtration getrennt, wieder in reinem Wasser aufgelöst, — die Auflösung, im Falle es nöthig ist, schnell filtrirt und in einem gut verschlossenen Gefässe erkaltet; — hier krystallisirt der Körper ganz rein aus. — Die nadelförmigen Krystalle sind fast metallglänzend; ihre Farbe ist gelb ins Kupferrothe spielend. — Sie lösen sich schwer in Wasser, jedoch leicht in Alkohol und Aether auf. Die wässrige Lösung ist schwach bräunlich-rothgelb gefärbt, die weingeistige und die ätherische viel dunkler. — Alle diese Auflösungen, besonders die weingeistige, verändern sich schnell an der Luft, sie werden trübe und braun, geben beim Abdampfen nur wenige dunkelbraune Krystalle und lassen ein braunes Pulver fallen.

Im trocknen Zustande lässt sich der Körper gut aufbewahren, selbst an der Luft; bei 100° C verändert er sich nicht, bei 160° C schmilzt er zu einer gelbbraunen Flüssigkeit u. es sublimirt sich ein wenig; über 200° C. erhitzt kocht er, ein Theil destillirt über, der andere zersetzt sich, — in der Retorte bleibt viel Kohle, im Halse der Retorte haben sich wenige nadelförmige Krystalle sublimirt. Der sublimirte wie der destillirte Körper ist immer braun und durch die Producte der Zersetzung verunreinigt; beim Erhitzen auf einem Platinbleche an der Luft brennt er mit gelber, stark russender Flamme, und verbreitet einen naphtalinartigen nicht unangenehmen Geruch.

Dieser Körper ist eine neue organische Base, welche der Zusammensetzung und der Entstehungsweise nach Seminaphtalidam genannt werden könnte. Diese Substanz, in trocknem Zustande, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich zu einer dunkel-violettrothen Flüssigkeit auf, die monatelang unverändert bleibt; beim Zusatz von Wasser erstarrt sie aber gleich zu einer röthlichweissen, krystallinischen Masse. Die weingeistige Auflösung des Seminaphtalidams entfärbt sich mit allen wässrigen Säuren; — ist sie concentrirt, so erstarrt sie mit Schwefelsäure, mit Phosphorsäure, so wie auch mit Salzsäure, zu einem weichen, krystallinischen Magma, das aus mikroskopischen weissen Nadeln oder Blättchen besteht. Durch Ammoniak wird aus einer wässrigen Auflösung dieses Magma das unveränderte Seminaphtalidam in röthlichen, nadelförmigen Krystallen niedergeschlagen. Mit starker Salpetersäure verwandelt es sich in ein violettbraunes Pulver, indem es scheinbar dieselbe Veränderung erleidet, welche in dem Aufgelösten an der Luft vor sich geht; auch mit verdünnter Salpetersäure konnte Z. keine Verbindung hervorbringen. Das salzsaure Seminaphtalidam in Wasser aufgelöst und mit Chlorgas behandelt, verwandelt sich in ein rothbraunes Pulver, das im Wasser fast unlöslich ist, — im Weingeiste löst es sich mit dunkler, karminrother Farbe und setzt sich bei Abkühlen der heissen Auflösung unverändert ab. Mit chlorsaurem Kali wird das Seminaphtalidam in ein ähnliches Pulver verwandelt, dessen Farbe etwas heller ist.

Das möglichst gereinigte und in trockner Luft bei 100° C. entwässerte Seminaphtalidam wurde analysirt:

C	75,72	75,47	10	=	750,00	75,79
H	6,33	6,30	5	=	62,50	6,31
N	18,00	18,00	1	=	177,04	17,90
	100,05	99,77		=	989,54	100,00

Das schwefelsaure Salz der Base wird nur auf folgende Weise für Analysen rein genug dargestellt: zu einer concentrirten, kalten Auflösung des Seminaphtalidams in Weingeist setzt man wässrige, nicht zu sehr verdünnte Schwefelsäure, doch nur so viel, dass noch etwas freie Base in der Flüssigkeit bleibt, was leicht an der Farbe der Flüssigkeit zu erkennen ist; den gebildeten weissen Niederschlag wirft man auf ein Filtrum und wäscht ihn mit kaltem Weingeist aus, bis dieser ziemlich farblos durchläuft. Jetzt presst man die Masse zwischen Fliesspapier gut aus und trocknet sie erst unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, und dann in einem trockenen Luftstrome bei 100° C., in stärkerer Hitze färbt sich das Salz roth und zersetzt sich. Das getrocknete Salz ist ein weisses, mattes Pulver; in diesem Zustande veränderte es sich nicht an der Luft; in Wasser und Weingeist löst es sich, unter partieller Zersetzung, nur schwer auf, — die kochendheisse Auflösung setzt beim Erkalten bräunlich gefärbte Blättchen ab.

Das Salz ist auf folgende Weise zusammengesetzt:

C	47,09	10	=	750,00	46,78
H	4,80	6	=	75,00	4,67
N		1	=	177,04	
O		1	=	100,00	
SO_3	31,00	1	=	501,16	31,26
				1603,20	

und enthält wie die Sauerstoffsalze aller organischen Basen ein Aeq. Wasser.

Das phosphorsaure Salz, wie man es beim Zusammengiessen der weingeistigen Auflösung der Base mit einer wässrigen Auflösung der Phosphorsäure bekommt, bildet weisse, glänzende, krystallinische Schüppchen; es ist beständiger als das schwefelsaure Salz, löst sich schwer in Wasser und Weingeist auf und krystallisirt aus diesen Auflösungen fast unverändert.

Das weinsteinsaure Salz, auf dieselbe Weise dargestellt wie das vorige, krystallisirt in feinen Nadeln, die um verschiedene Puncte sich radienförmig gruppiren. Die Nadeln sind weiss, ziemlich leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwerer in Aether. Das Salz zersetzt sich im aufgelösten Zustande, im trocknen verändert es sich nicht so leicht.

Das oxalsaure Salz ist ein weisses, krystallinisches Pulver, schwerlöslich in Wasser, noch schwerer in Weingeist u. Aether. Die abgekühlte heisse Auflösung lässt weisse, glänzende Blättchen fallen.

Um die reine salzsaure Verbindung darzustellen, wird zu einer kalten, concentrirten, weingeistigen Auflösung des Seminaphtalidams

ziemlich starke Salzsäure tropfenweis zugesetzt und die Flüssigkeit dabei abgekühlt, damit sie sich nicht erhitze. Das Gemisch erstarrt zu einem weissen, consistenten Brei von silberglänzenden Blättchen; man wirft ihn auf ein Filtrum, wäscht mit etwas Weingeist, presst zwischen Löschpapier gut aus und trocknet anfangs in luftleerem Raume über Schwefelsäure und Aetzkalk, hierauf, gut zerrieben, in einem Strome trockner Luft bei 100° C. Das erhaltene Salz ist ein weisses, krystallinisches Pulver, schwerlöslich im Wasser und Weingeist. Die Auflösungen färben sich an der Luft braun; in feuchtem Zustande verändert sich die Verbindung leicht, in trockenem aber ist sie gut aufzubewahren. Sie lässt sich nicht sublimiren und wird beim Erhitzen zersetzt. Sie besteht aus:

C	51,57	52,04	10	=	750,00	51,91
H	5,14	5,28	6	=	75,00	5,19
N			1	=	177,04	
Cl	30,51	30,51	1	=	442,65	30,63
					1444,69	

Es wurde zur Controle des Atomgewichtes der Base das Platinsalz dargestellt und analysirt. Dieses Salz ist eine gelblichbraunes, schwerlösliches Pulver. — 0,327 der gut getrockneten Verbindung lassen nach dem Glühen 0,113 Platin; dies giebt für das Atomgewicht der Base 995,00; es ist also noch um 2 Aequiv. Wasserstoff leichter als das Atomgewicht des Nicotins.

Mit Quecksilberchlorid giebt das salzsaure Salz eine leicht lösliche Verbindung, welche in weissen, silberglänzenden, ziemlich grossen Blättchen krystallisirt.

Das Seminaphtalidam scheint mit Blausäure sich nicht verbinden zu können: in wässriger Blausäure löst es sich nicht leichter als in reinem Wasser auf; aus einer weingeistigen, mit concentrirter Blausäure versetzten Auflösung krystallisirt es unverändert; die wässrige Schwefelblausäure jedoch löst das Seminaphtalidam sehr leicht und in beträchtlicher Menge auf, besonders beim Erhitzen; in der abgekühlten Auflösung bilden sich weisse, glänzende Blättchen des schwefelblausauren Salzes.

Nimmt man an, dass die Zusammensetzung des Nitronaphtalese durch die Formel $C_{20} H_6 N_2 O_8$ auszudrücken sei, so muss bei der Bildung der beschriebenen Base aus diesem Körper das Atomgewicht des letzteren sich halbiren, denn statt $C_{20} H_{10} N_2$ bekommt man $C_{10} H_5 N$.

Der Nitronaphtalese löst sich in dem mit Ammoniakgas gesättigten Weingeiste sehr schwer und in geringer Menge zu einer rosenrothen Flüssigkeit auf; bei dem Sättigen derselben mit Schwefelwasserstoff geht ihre Farbe in Gelblichrothbraun über, indem sich eine beträchtliche Quantität des im Ueberschusse zugesetzten Nitronaphtalise auflöst. Diese Auflösung wird beim Erhitzen rein grün, lässt aber keinen Schwefel fallen. Destillirt man die Flüssigkeit fast bis zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser,

Digitized by Google

so wird dieses karminroth gefärbt und lässt beim Abkühlen ein rothbraunes Pulver fallen, welches keine basische Eigenschaften zu besitzen scheint.

Nachdem die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Nitronaphtalese untersucht war, schien es auch interessant zu wissen, wie sich andere Körper mit demselben Reagens verhalten. Jetzt kann Z. aber nur etwas Vorläufiges darüber mittheilen.

Behandelt man die weingeistige Auflösung des Binitrobenzids mit Schwefelammonium und destillirt dann die Flüssigkeit, so bildet sich, beim Ausscheiden einer grossen Menge Schwefel, ein harziger, gelblichbrauner Körper. In Wasser scheint er vollkommen unlöslich zu sein, in Weingeist und Aether löst er sich mit gelber Farbe, aber nur schwer und in geringer Quantität auf; die Auflösungen verändern sich bald an der Luft, werden dunkler gefärbt und lassen ein grünliches Pulver fallen. Aus einer kochenden, vor der Einwirkung der Luft geschützten, weingeistigen oder ätherischen Auflösung setzt sich der Körper beim Abkühlen in gelben Flocken ab; in Berührung mit der Luft, besonders in feuchtem Zustande, färben sie sich bald grünlich; in siedendem Wasser schmelzen sie zu einem zähen bräunlichen Liquidum. Dieser Körper, den Z. Semibenzidam zu nennen vorschlägt, verhält sich wie eine Base: er giebt mit Schwefelsäure und mit Salzsäure gelbe, in Wasser, Weingeist und Aether fast unlösliche Verbindungen, welche ihrer leichten Zersetzbarkeit und der Schwerlöslichkeit des Semibenzidams wegen, sich schwer rein darstellen lassen; denn nimmt man eine kalte weingeistige oder ätherische Auflösung des letzteren, so ist fast nichts von demselben darin; nimmt man hingegen eine heisse Auflösung und setzt wenig Säure zu, so wird mit der Verbindung auch etwas Semibenzidam ausgefällt: setzt man aber zu einer heissen Auflösung mehr Säure als in Verbindung eingehen kann, so bildet sich ein grünlicher Niederschlag, in welchem ein Theil des Körpers sich schon in verändertem Zustande befindet.

Das Semibenzidam und seine salzsaure Verbindung wurden analysirt: das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff ist bei mehreren Analysen immer gleich ausgefallen, — nämlich $C_6 : H_4$ im Semibenzidam und $C_6 : H_5$ in der salzsauren Verbindung, stets wurde aber in der letztern 1 bis 1,5 p. c. Kohlenstoff weniger gefunden als die Formel $C_6\ H_5\ N\ Cl$ verlangt. Wegen Mangels an Substanz konnte man den Stickstoffgehalt nicht bestimmen und musste daher die genauere Untersuchung des Semibenzidams bis auf weiteres aufgeben. Vorläufige Versuche machen es wahrscheinlich, dass auch das Nitrobenzoen eine Base zu geben vermag. Verschiedene organische Säuren, besonders die mit Salpetersäure copulirten, werden durch die Einwirkung des Schwefelammoniums verändert; auch einige indifferente stickstofffreie Körper zersetzen sich bei dem Behandeln mit diesem Reagens in mannichfaltige Verbindungen; so z. B. bekommt man aus Benzyl zwei oder drei verschiedene Körper. Bis jetzt wurde nur einer im Zustande der gehörigen Reinheit erhalten und analysirt; dieser ist in Wasser unlöslich, sehr leicht lös-

Digitized by Google

lich in Weingeist und Aether, krystallisirt aus diesen Auflösungen in concav-convexen Linsen von weisser Farbe; die einzelnen Krystalle wachsen zu schraubenförmigen Drusen zusammen; sie schmelzen beim Erhitzen auf 47° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich unverändert destilliren lässt und bei 42° C. zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Der Körper hat einen bittermandelölartigen Geruch, einen süsslichen, beissenden Geschmack; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht auf und wird aus dieser Auflösung durch Wasser abgeschieden; aus salzsäurehaltigem Weingeiste krystallisirt er in platten, dünnen Nadeln, wird aber in der Zusammensetzung nicht verändert; in starker Salpetersäure löst er sich leicht mit rother Farbe auf; kocht man diese Auflösung, so verwandelt er sich in eine gelbe, harzige Verbindung, die aus ihrer Auflösung durch Wasser nicht vollständig gefällt werden kann. Eine wässrige Auflösung von Aetzkali greift ihn nicht an; in Kalitinctur löst er sich auf, scheint aber selbst beim Kochen und Abdampfen fast zur Trockne wenig verändert zu sein; von Chlorgas wird der geschmolzene Körper auch sehr schwer angegriffen. Mit Kalihydrat geschmolzen gaben die Krystalle kein Ammoniak, sie enthalten also keinen Stickstoff. Der ganz weisse, zweimal in Aether umkrystallisirte Körper wurde analysirt.

Er enthält 85,75 p. c. Kohlenstoff und 6,27 p. c. Wasserstoff: — die Formel C_{14} H_6 O verlangt 85,71 p. c. Kohlenstoff u. 6,12 p. c. Wasserstoff, sie drückt also die Zusammensetzung des Körpers aus. Die Art und Weise, wie dieser Körper aus Benzyl entsteht, ist leicht einzusehen.

Schiesslich sind noch zwei copulirte Säuren zu beschreiben, die der Naphtalinreihe angehören. Diese Säuren können Chornaphtalasunterschwefelsäure und Chlornaphtalesunterschwefelsäure genannt werden; sie bilden sich bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die entsprechenden Verbindungen des Naphtalins mit Chlor.

Werden zwei Vol. englische Schwefelsäure mit einem Vol. gereinigter Chlornaphtalase* zusammengegossen u. beim beständigen Umrühren etwa eine Viertelstunde in einem auf 140° C. erhitzten Oelbade gehalten, so verbinden sie sich und geben eine durchsichtige, bräunliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen unverändert bleibt, aber mit einigen Tropfen Wasser vermischt, zu einer butterartigen, kaum krystallinischen Masse von weisser Farbe erstarrt; diese breitet man auf einem porösen Ziegelsteine aus, von welchem die überschüssige Schwefelsäure grösstentheils aufgesogen wird. In Wasser und Weingeist löst sich die gebildete Säure leicht auf: beim Erhitzen schmilzt sie erst zu einer bräunlichen Flüssigkeit, dann verbreitet sich ein naphtalinartiger Geruch und die Säure zersetzt sich; ihr Geschmack ist

---

* In einem früheren Artikel wurde angegeben, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlornaphtalase sich Chlornaphtalise abscheidet; später fand sich aber, dass es nicht immer statt findet, und dass das früher angewendete Chlornaphtalase wahrscheinlich nicht rein gewesen ist.

Digitized by Google

säuerlich bitter, zusammenziehend. Mit Baryt giebt sie ein schwerlösliches, in mikroskopischen Nadeln krystallisirtes, mattweisses Salz; dieses wurde möglichst gereinigt, bei 150° C. getrocknet und dann analysirt.

C	38,77	20	=	1500,00	38,69
H	2,13	6	=	75,00	1,93
Cl	11,18	1	=	442,65	11,41
S	10,31	2	=	402,33	10,37
O		5	=	500,00	
BaO	25,66	1	=	956,88	25,68

Das Kalisalz ist ein mattes, weisses in Wasser und Alkohol schwerlösliches Pulver mit 16,71 p. c. Kali. Die Formel C_{20} H_6 Cl S_2 O_4 + KO verlangt 16,80 p. c. Kali.

Das Ammoniaksalz ist eine weisse, leichtlösliche, unkrystallinische Masse; die Auflösungen der Eisenoxydul- und der Silberoxyd-Salze bilden in der Auflösung dieses Salzes weisse, flockig-käseartige, lösliche Niederschläge; das Silbersalz zersetzt sich schon bei 100° C. — Das Kupferoxydsalz der Säure ist bläulich, leichtlöslich; das Bleioxydsalz ist ein weisses, fast unlösliches Pulver.

Chlornaphthalese verbindet sich mit Schwefelsäure bei denselben Bedingungen wie das Chlornaphtalase, zu einer weissen in Wasser leicht löslichen Säure; diese ist butterartig, nur wenig consistenter als die vorige; sie giebt mit Baryt und Kali schwerlösliche, in kleinen Nadeln krystallisirende, weisse, silberglänzende Salze. Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich; das Silbersalz schwerlöslicher, krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen.

Die Formel des analysirten Barytsalzes ist also die folgende: C_{20} H_4 Cl_2 S_2 O_5 + BaO, denn man hat:

C	34,77	34,92	20	=	1500,00	34,82
H	1,51	1,49	5	=	62,50	1,45
Cl	20,57		2	=	885,30	20,55
S	9,59		2	=	402,33	9,34
O			5	=	500,00	
BaO	22,07		1	=	956,88	22,21
					4307,01	

Das Kalizalz enthält bei 120° 14,75 Kali (Rechnung 14,97) und das Silbersalz 29,89 AgO (Rechnung 30,23).

Was die Einwirkung des Chlors auf Naphtalinunterschwefelsäure anbetrifft, so haben die Versuche noch zu keinen entschiedenen Resultaten geführt. (*Bulletin de la Classe Physico-Mathématique de L'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg. T. III. Nr.* 57.)

Ueber die Zusammensetzung des Narcotins und einiger Zersetzungsproducte desselben, von John Blyth.

Bekanntlich ist man über die Formel des Narcotins keinesweges einig; nach Liebig würde sie = C_{40} H_{20} NO_{12} oder C_{48} H_{24} NO_{15} sein, nach Regnault = C_{44} H_{23} NO_{13}. Der Verf. machte wiederholte Bestimmungen des Platins im Platindoppelsalze; die Resultate schwankten zwischen 14,303 u. 16,77 p. c. Platin. Es schien also kaum, als ob hier diese Bestimmungsweise anwendbar sei. Es gelang jedoch, zwei Fehlerquellen zu entdecken. Erstens nämlich zersetzt sich das Doppelsalz bei längerm Waschen — die Flüssigkeit läuft blassgrün durch und enthält Narcotin. Zweitens aber erleidet das Narcotin selbst schon unter 100° eine Zersetzung vom Platinchlorid. Stellt man das Doppelsalz in warmes Wasser, so wird die darüber stehende Flüssigkeit roth und giebt dann rothe Krystalle einer neuen Platinverbindung, gemengt mit weissen Krystallen von Opiansäure. — Man löste also reines Narcotin in verdünnter Salzsäure, versetzte die kalte Lösung genau mit der zur Fällung erforderlichen Menge Platinchlorid, presste den Niederschlag stark aus, wusch ihn mit etwas destillirtem Wasser und trocknete ihn unter 100°. Man erhielt jetzt in 6 Versuchen: 16,00; 15,95; 15,65; 15,73; 15,85; 15,8 p. c. Platin und die Elementaranalysen gaben 43,72—43,56 C und 4,17—4,30 H. Die Formel C_{46} H_{26} NO_{14} $PtCl_3$ fordert 15,81 Pt, 43,7 C, 4,1 H. Das Narcotin würde also = C_{46} H_{25} NO_{14} und sein Atomgewicht = 5339,5 sein. Diess stimmt mit den Analysen des Narcotins ganz gut:

		A. W.				
Liebig.	Regnault.	Hofmann.				
64,09	64,50	64,53	46	=	3450	64,61
5,50	5,97	6,21	25	=	312,5	5,85
2,51	3,52	3,30	1	=	117	3,31
27,90	26,01	25,96	14	=	1400	26,23
100,00	100,00	100,00			5339,5	100,00

Nähere Untersuchung der Zersetzungproducte durch Platinchlorid.

Anderthalb Unzen Narcotin wurden zu diesem Ende in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid gefällt, der erhaltene Krystallbrei mit etwas destillirtem Wasser verdünnt und mit einer neuen Quantität Platinchlorid versetzt, die der zur Fällung verwendeten wenigstens gleich kam. Diese Mischung brachte man einige Zeit in einer grossen Porcellanschale über freiem Feuer zum Sieden. Sobald die Flüssigkeit die Wärme des Blutes angenommen hat, geht die gelbe Farbe in Orange über, und es bilden sich Spuren von Opiansäure. Bei steigender Temperaturerhöhung, aber noch lange ehe sie ins Sieden geräth, wird die Flüssigkeit dunkelroth, das Platindoppelsalz färbt sich ebenfalls dunkler und schmilzt, gleichzeitig erscheint eine grosse Menge

Digitized by Google

von Opiansäure. Um ein gleichförmiges Product zu erzielen, erhielt man die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde im Sieden, wodurch sich die Opiansäure wieder auflöste, während sich auf ihrer Oberfläche dundelrothe Krystalle sammelten. Diese wurden rasch abfiltrirt und mit destillirtem Wasser gewaschen, um alle anhängende Säure zu entfernen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirte beim Erkalten eine reichliche Menge feiner Nadeln von Opiansäure; die abgegossene Mutterlauge lieferte beim Abdampfen eine weitere Menge dieser Säure, gemischt mit einem andern Körper, welcher in rhombischen Prismen krystallisirte. Diese Prismen, welche leichter löslich sind als Opiansäure, wurden wieder aufgelöst und durchs Filter von derselben geschieden.

Die Mutterlauge, aus welcher die Opiansäure und die rhombischen Prismen sich abgesetzt haben, nimmt beim Abdampfen eine dunkelbraune Farbe an, eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure entweicht, und aus dem langsam bis etwa auf ein Zehntheil des ursprünglichen Volumens abgedunsteten Rückstand schiessen grosse farblose Rhomboëder an, welche sich beim Wiederauflösen und schnellen Umkrystallisiren in rhombische Prismen verwandeln. —

Rothes Platindoppelsalz: Cotarninplatinchlorid. Diese Verbindung krystallisirt in langen rothen Prismen, welche in Wasser nur wenig löslich sind; sie lassen sich mit Ammoniak zum Sieden erhitzen, ohne zersetzt zu werden. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

C	33,4		25	=	1875	34,7
H	3,33		14	=	175	3,25
N			1	=	177	
O			6	=	600	
Pt	22,91	22,88	1	=	1233,5	22,89
Cl			3	=	1328	
					5388,5	

Aus dem beschriebenen Platinsalze kann die Basis mit Leichtigkeit durch siedendes Schwefelammonium abgeschieden werden. Das Doppelsalz wurde zuerst mit Ammoniak zum Sieden erhitzt, wodurch es keine Veränderung erlitt, und durch die siedende Flüssigkeit alsdann Schwefelwasserstoffgas geleitet. Das auf diese Weise erhaltene Gemenge wurde im Wasserbade sorgfältig zur Trockne abgedampft und mit salzsäurehaltigem destillirtem Wasser behandelt, um das gebildete Doppelsalz von Schwefelplatin und Schwefelammonium zu zersetzen. Beim Filtriren wurde eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, aus welcher durch Zusatz von Kali die Basis gefällt wurde. Als man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit decantirte und bis zur Entfernung der letzten Spuren von Ammoniak verdampfte, schlug sich eine neue Quantität der Basis nieder, welche in dem flüchtigen Alkali gelöst gewesen war. Der ganze Niederschlag wurde alsdann nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle behandelt und von Neuem mit Kali gefällt.

Digitized by Google

Das Cotarnin stellt im reinen Zustande farblose, sternförmig vereinigte Nadeln dar, welche bei 100° zu einer braunen Masse schmelzen und dabei etwa 7 p. c. ihres Gewichts verlieren. Es ist nur wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser löslich. In Alkohol löst es sich zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher es nicht wieder in krystallinischer Gestalt erhalten werden kann. Von Aether und Ammoniak wird es leicht gelöst, in Kali dagegen ist es unlöslich. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother Farbe auf; Eisenoxydsalze verändern seine Farbe nicht. Die wässrige Lösung fällt Kupferoxyd und Eisenoxydulsalze. Die Cotarninsalze werden durch Auflösung der Basis in verdünnten Säuren erhalten. Sie sind ausserordentlich löslich. Das krystallisirte Cotarnin besteht aus:

C	61,41	25	=	1875	61,68
H	6,38	15	=	187,5	6,16
N	5,52	1	=	177	5,82
O	26,69	8	=	800	26,34
	100,00			3039,5	100,00

Bei 100° verliert es 7,51 p. c. Wasser (2 Aeq. = 7,44).

Chlorwasserstoffsaures Cotarnin erhält man durch Auflösung des Cotarnins in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit schiesst das Salz in langen, seidenartigen Krystallen an, welche in Wasser ausserordentlich löslich sind. Mit Quecksilberchlorid und Goldchlorid bildet es Doppelsalze. Die Farbe des letzteren ist prachtvoll dunkelroth.

Das bei 100° getrocknete Salz enthält 57,39 C u. 5,73 H. C_{24} H_{13} NO_6 + Cl H fordert 57,36 C u. 5,35 H. Das krystall. Salz verliert bei 100° 14,51—15,24 W. (5 Aeq. = 14,67).

Opiansäure. Da diese Säure schon von Liebig u. Wöhler untersucht worden ist, so hat sich der Verfasser auf die Analyse beschränkt.

C	57,24	56,79	20	=	1500	57,41
H	4,82	4,91	9	=	112,5	4,36
O	37,94	38,30	10	=	1000	38,23
	100,00	100,00			2612,5	100,00

Hemipinsäure tritt als steter Begleiter der Opiansäure unter den Oxydationsproducten des Narcotins auf. Nach Entfernung der letzteren erhält man die Hemipinsäure durch langsames Abdampfen der Mutterlauge. Die Flüssigkeit wird hierbei tief dunkelgelb, beinahe schwarz, und stösst eine Masse von Salzsäure aus. Ueberlässt man die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung, so schiesst die Hemipinsäure in grossen, flachen Rhomboëdern an, welche durch Wiederauflösen und schnelles Umkrystallisiren die Form rhombischer Prismen annehmen. Die Krystalle dieser Säure effloresciren an der Luft, sie lösen sich leichter in Wasser als Opiansäure, die Lösung reagirt sauer. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit.

Digitized by Google

Von der Opiansäure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie mit Blei-, Silber- und Eisenoxyd unlösliche Salze bildet, während die opiansauren Salze alle in Wasser löslich sind. Das hemipinsaure Eisenoxyd besitzt eine schöne orangengelbe Farbe.

Das Silbersalz enthält 49,12—49,38 Silber, die bei 100° getrocknete Säure enthält:

C	52,93	10	=	750	53,09
H	4,58	5	=	62,5	4,42
O	42,49	6	=	600	42,49
	100,00			1412,5	100,00

Ein unreines Silbersalz gab:

C	27,98	10	=	750	27,30
H	2,00	4	=	50	1,81
O		6	=	600	
Ag	49,12	1	=	1351,6	49,12
				2751,6	

Die Formel der krystallisirten Hemipinsäure ist demnach $C_{10} H_4 O_5 + HO$. Atomgewicht der Hemipinsäure 1300.

Die Formel dieser Säure deutet darauf hin, dass sie ein Oxydationsproduct der Opiansäure ist. Um diesen Punkt festzustellen, erhitzte man eine Quantität der letzteren mit einem Ueberschusse von Platinchlorid zum Sieden. Aus der Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten Krystalle von unzersetzter Opiansäure aus, welche abfiltrirt wurden. Die Mutterlauge gab beim Verdampfen Krystalle von Hemipinsäure.

Narcogenin. Neben den genannten Körpern tritt unter den Oxydationsproducten des Narcotins noch eine zweite Basis auf, welche zwischen dem Narcotin und Cotarnin in der Mitte steht. Es gelang nicht, genau die Umstände zu ermitteln, unter welchen sich diese Substanz allein bildet; bei den Versuchen war sie in der Regel von kleinen Mengen Cotarninplatinchlorid begleitet. Ihre Erzeugung scheint jedoch mit der Masse des bei der Zersetzung des Narcotins angewendeten Ueberschusses von Platinchlorid im Zusammenhange zu stehen. Wird das Narcotin mit einem grossen Ueberschusse von Platinchlorid behandelt, so erzeugt sich keine Spur dieser zweiten Basis; die einzigen Producte sind Cotarninplatinchlorid, Opiansäure und ferner, als weiteres Oxydationsproduct dieser letzteren, Hemipinsäure. Wendet man dagegen einen möglichst kleinen Ueberschuss von Platinchlorid an, so bildet sich fast kein Cotarnin, sondern es erscheint nunmehr die neue Platinverbindung neben Opiansäure und Hemipinsäure.

Das Narcogeninplatinchlorid krystallisirt in langen Nadeln von hellorangegelber Farbe, welche durch Farbe sowohl als Krystallform, besonders aber durch ihr Verhalten gegen Ammoniak, sich von den correspondirenden Verbindungen des Narcotins und Cotarnins unterscheiden. Die beiden letztern erfahren keine Veränderung durch Behandlung mit Ammoniak, ausser dass sie eine etwas dunklere Farbe

Digitized by Google

annehmen; Narcogeninplatinchlorid dagegen wird durch die Einwirkung des Ammoniaks blasser und erleidet unter Mitwirkung der Wärme eine vollständige Zersetzung.

Das Platindoppelsalz enthält 17,93 — 18,03 — 18,10 — 18,54 Pt, ferner 40,47 — 40,57 — 40,83 C und 3,98 — 4,12 — 4,23 H. Die Formel $C_{36} H_{19} NO_{10}$, $ClH + PtCl_2$ fordert 18,41 Pt, 40,38 C, 3,73 H.

Zur Abscheidung des Narcogenins aus seiner Platinverbindung gedachte der Verfasser denselben Weg einzuschlagen, der bei der Zerlegung des correspondirenden Cotarninsalzes zum Ziele geführt hatte. Allein schon durch Aufsieden mit Ammoniak erfolgte vollständige Zersetzung. Der von der dunkeln Mutterlauge abfiltrirte Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht, von neuem filtrirt und mit Kali niedergeschlagen. Die auf diese Weise erhaltene Basis stellt ein weisses, ausserordentlich hygroskopisches Pulver dar.

Dasselbe, bei 100° getrocknet, enthält 64,33 C, 7,0 H. Stellt man daraus wieder das Platindoppelsalz dar, so enthält das Product 15,72 Pt, 44,09 C, 4,15 H; es hat sich also bei der Zersetzung durch Ammoniak Narcotin regenerirt, denn die Formel $C_{46} H_{25} NO_{14}$, $ClH + PtCl_2$ fordert 15,81 Pt, 43,70 C, 4,10 H.

Aus Alkohol krystallisirt, besitzt die aus dem Platinsalze abgeschiedene Basis dieselbe Form wie Narcotin, mit welchem sie auch in allen übrigen physikalischen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt.

Die eigenthümliche Umsetzung, welche das Narcogenin bei seiner Abscheidung aus dem Platindoppelsalze erlitten hatte, machte eine Untersuchung der Flüssigkeit nothwendig, aus welcher die veränderte Basis ausgeschieden worden war. Die heisse ammoniakalische Flüssigkeit, welche von der abgeschiedenen Basis abfiltrirt worden war, besass eine dunkelrothe Farbe und setzte beim Abkühlen einen schmutzig weissen Niederschlag ab. Man goss die Flüssigkeit von diesem Niederschlage ab und behandelte sie mit einem Strome Schwefelwasserstoffgas. Indem man auch ferner dasselbe Verfahren einhielt, wie bei der Abscheidung des Cotarnins aus seinem Platinsalze, erhielt man eine hellgrün gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Kali Krystalle von der Form des Cotarnin niedergeschlagen wurden. Diese Krystalle löste man, nachdem sie mit destillirtem Wasser gewaschen worden waren, in verdünnter Salzsäure und schlug die Lösung mit Platinchlorid nieder. Das erhaltene Platinsalz hinterliess nach der Verbrennung 22,42 p. c. Platin. Cotarninplatinchlorid enthält 22,88.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass die Basis, welche in dem Narcogeninplatinchlorid enthalten ist, nicht in isolirtem Zustande bestehen kann; bei ihrer Abscheidung aus demselben zerfällt sie in Narcotin und Cotarnin. Ersteres bleibt auf dem Filter zurück, letzteres ist in dem ammoniakalischen Filtrat aufgelöst, das gleichzeitig mmoniumplatinchlorür enthält, welches durch Wasserzersetzung aus

Digitized by Google

dem Platinchlorid entstanden ist. Der schmutzige Niederschlag, welcher sich beim Abkühlen aus dieser Flüssigkeit absetzt, ist vielleicht eine kleine Menge des MAGNUS'schen Salzes mit fremden Beimischungen verunreinigt.

In der That geben 2 Aeq. Narcogenin + 2 Aeq. O = 1 Aeq. Narcotin + 1 Aeq. Cotarnin + CO_2. Ferner geben 1 Aeq. Narcotin + 7 O = 1 Aeq. Cotarnin + 1 Aeq. Opiansäure + CO_2 + 3 HO.

Um die Kohlensäureentwicklung zu constatiren, nahm man die Oxydation mit Platinchlorid in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas vor. Die Entbindung von Kohlensäure liess sich auf diese Art in unzweifelhafter Weise darthun; ihre Menge war sehr gering, was indessen nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass auf je 46 Aequiv. Kohle nur 1 Aeq. in Kohlensäure verwandelt wird.

Wendet man nur einen sehr kleinen Ueberschuss von Platinchlorid an, so geht die Zersetzung nicht so weit, als in dem vorhergehenden Falle. Es bildet sich jetzt vorzugsweise Narcogeninplatinchlorid, gleichzeitig treten jedoch auch kleine Mengen von Opiansäure und Hemipinsäure aus. Auch Spuren von Cotarnin wurden beobachtet. Dabei sollte sich keine Kohlensäure entwickeln.

Auch in diesem Falle nahm man die Oxydation in einer Wasserstoffatmosphäre vor. Erst nach längerem Sieden fing das Kalkwasser an, sich schwach su trüben. Die Kohlensäureentwicklung in dieser Periode mochte von der Erzeugung einer kleinen Menge Cotarnin aus Narcotin herrühren, welches die Bildung des Narcogenins fast immer begleitet, oder wahrscheinlicher noch von einer weiteren Oxydation des Narcogenins, wobei es unter Kohlensäureentbindung in Cotarnin und Opiansäure oder Hemipinsäure zerfällt. Diese Zersetzungsweise des Narcogeninplatinchlorids beweist folgender Versuch: Beim Kochen dieses Doppelsalzes mit einem grossen Ueberschusse von Platinchlorid verwandelt es sich unter Freiwerden von Kohlensäure in Cotarninplatinchlorid und aus der abgedampften Mutterlauge schiessen, je nach der Dauer der Einwirkung, Krystalle von Opiansäure oder Hemipinsäure an.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Platinchlorid in ähnlicher Weise auch auf andere organische Basen einen zersetzenden Einfluss ausübt, und diesem Umstande mögen vielleicht die Abweichungen zuzuschreiben sein, welche nicht selten bei der Atomgewichtsbestimmung aus dem Platindoppelsalze erhalten werden. — Die Einwirkung des Platinchlorids auf Morphin ist in hohem Grade charakteristisch. Die Mischung nimmt beim Erhitzen eine sehr dunkle Farbe an, welche im reflectirten Lichte schwarz erscheint, es bildet sich das Platinsalz einer neuen Basis, und eine dunkelbraune, körnige, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Säure, welche mit Kali und Ammoniak lösliche, mit Silberoxyd ein unlösliches Salz bildet. (*Ann. der Chem. u. Pharm. L. p.* 29—52.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Auflöslichkeit mehrerer Salze. Nach Redwood löst sich feingeriebenes schwefels. Kali bei + 12,4° R. in 11,63 Th. Wasser; Krystalle bedürfen 16 Theile. Doppelkohlens. Natron vermehrt die Löslichkeit des schwefelsauren Kalis, doppelkohlens. Kali vermindert sie. Doppelkohlens. Natron löst sich übrigens in 11,7 Th. und doppelkohlens. Kali in 3,5 Th. Wasser. (*B. Rep. XXXIII. p.* 360.)

Falsche Columbo. Nach Müller in Marktbreit kommt zuweilen unter Columbo eine gelb gefärbte *Rad. Bryoniae* vor, die übrigens sehr leicht zu erkennen ist. Bekannt ist die Verfälschung der Columbo mit *rad. Fraserae.* (*B. Rep. XXXIII. p.* 377.)

Schillerstoff aus *Tamarix gallica.* Landerer hat aus den Blüthen dieser Pflanze durch Alkohol einen dem Aesculin in seinem Verhalten ganz ähnlichen Stoff ausgezogen. (*B. Rep. XXXIII. p.* 73.)

Pripp's *Taffetas vesicans.* Man löse 4 Th. Tannenharz bei gelinder Wärme in 6 Th. Terpenthinöl, digerire damit 3 Th. Canthariden, presse aus, colire u. streiche auf Taffet, der vorher auf der Rückseite mit Hausenblase präparirt ist. (*B. Rep. XXXIII. p.* 219.)

Succus Liquiritiae depuratus erhält man nach Münch zweckmässig, wenn man die Lakrizenstangen in drei bis vier Stücke zerbricht und in einen Topf wirft, der dicht über den Boden ein Loch hat, welches mit einem Kork verschlossen werden kann. — Der *Succus Liquiritiae* wird mit Wasser übergossen, dass er gerade bedeckt wird, und nach zwei Tagen wird eine klare, fast syrupsdicke Flüssigkeit abgezapft, die man abdampft. — Diese Operation wird so oft wiederholt, als sich das Abdampfen lohnt. — Es ist dieses unstreitig die beste Methode der Lakrizenreinigung; man erhält den wohlfeilsten und schönsten *Succus Liquiritiae depuratus.* — Hat man grössere Mengen Lakriz zu reinigen, so theilt man ihn in mehrere Töpfe und verfährt damit gerade so, als wie in Pottaschsiedereien, so dass man immer nur concentrirte Auszüge verdampft. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 236.)

Rothes Quecksilberoxyd erhält man nach Münch in einem äusserst fein zertheilten Zustande, wenn man sich das Präparat aus salpetersaurem Quecksilberoxyd selbst darstellt und unter immerwährendem Rühren die Salpetersäure verjagt, wodurch dem Oxyd die Gelegenheit genommen wird, ein krystallinisches Gefüge anzunehmen. Man muss es nachher noch in einem Porcellanmörser zerreiben, bis dasselbe ein feines pomeranzengelbes Pulver darstellt. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 237.)

Mel despumatum bereitet man nach Münch durch Auflösen von 17 Pf. Honig in 7 Pf. Wassers, mischt mit 1 Pf. *Ebur ustum* und 6 Eiweiss, lässt ein paar Mal aufkochen und seiht durch einen wollenen Spitzbeutel, indem man die zuerst durchlaufende Flüssigkeit so lange wieder zurückgiesst, bis sie klar durchfliesst; der Rückstand kann noch zur Wichse benutzt werden. Die erhaltene Flüssigkeit wird zur Syrupsconsistenz abgedampft. Es bildet sich hierbei kein Schaum mehr. Man erhält 17 bis 18 Pfund krystallhellen *Mel des-*

Digitized by Google

pumatum von weingelber Farbe und starkem Honiggeruche; der damit bereitete *Oxymel simplex* und *Scillae* ist eben so klar. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 237.)

Wässriges Aloëextract, welches sich in jeder Menge Wassers klar auflöste, erhielt Münch auf folgende Art: Aloë wird in ganzen Stücken über Feuer kochend aufgelöst und über Nacht stehen gelassen. Die Flüssigkeit hat sich alsdann in zwei Theile getrennt. Das Harz sitzt unten als eine weiche schmierige Masse, der Extractivstoff ist in der obern Flüssigkeit gelöst. Diese wird abgegossen und das Harz mit Wasser mehrmals ausgewaschen. Das Waschwasser wird zu der Extractflüssigkeit gegeben und dann noch so lange Wasser zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die abgeklärte Flüssigkeit wird rasch eingedampft, und das getrocknete Extract als grobes Pulver in einem Stöpselglas aufbewahrt. Das Extract zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und sintert zusammen. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 237.)

Globuli Tartari. Will man nach Münch dieses Präparat schnell darstellen, so kocht man den Weinstein mit dem Eisen und ziemlich viel Wasser in einem geräumigen eisernen Kessel. Es entweicht Wasserstoff und bildet sich weinsteinsaures Eisenoxydul. Man dampft hierauf die Flüssigkeit bis zur Extractconsistenz ab und breitet die Masse in einem flachen Gefässe unter öfterem Umrühren der Einwirkung der Luft dar; es verwandelt sich unter Anziehung von Sauerstoff in weinsteinsaues Eisenoxyduloxyd. In 6 bis 8 Tagen ist die Arbeit beendigt. Es ist eine sehr schwarze Masse. Ein ganz gleiches Präparat ist der aus reinem Weinstein bereitete *Tartarus martiatus*, nur reiner. Er ist also durch den Oxydulgehalt von dem *Tartarus martiatus* der preussischen Pharmakopöe verschieden. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 240.)

Verbindung von Blausäure mit Bittermandelöl. Völckel erhielt durch Vermischung von Bittermandelwasser mit Salzsäure und Abdampfung unter 100° eine Abscheidung eines gelblichen öligen Körpers, der sich, durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit und unter der Luftpumpe entwässert, als ein neutrales, bitter schmeckendes, fast geruchloses, luftbeständiges, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel verhält, ein spec. Gew. = 1,124 hat, und sich schon bei 100° theilweise, vollständig aber bei 170° C in Bittermandelöl und Blausäure zerlegt. Mit Kali giebt er Cyankalium und Bittermandelöl, mit concentr. Salzsäure abgedampft liefert er Mandelsäure und Ammoniak (unter Aufnahme von 3 H O). Er enthält 71,98 C, 5,34 H, 11,01 N, 11,67 O. Die Formel C_{14} H_6 O_2 + C_2 N H fordert 72,21 C, 5,25 H, 10,51 N, 12,03 O. (Pogg. *Ann. LXII. p.* 444.)

Kupfersaure Salze. Nach Krüger erhält man das Kalksalz der noch nicht isolirt dargestellten Kupfersäure, wenn man in Wasser angerührten reinen Chlorkalk mit salpeters. Kupferoxyd versetzt. Es entsteht ein anfangs grünlicher, später carmoisinrother Niederschlag, der beim Stehen oder beim Filtriren und Auswaschen unter Sauerstoffentwicklung blau wird und in Kupferoxydhydrat übergeht; das entwickelte Sauerstoffgas ist ganz rein. Freie Säuren entwickeln Chlor, da das Chlorcalcium nicht entfernt werden kann. Es gelingt nicht, aus diesem Kalksalze durch doppelte Zersetzung andere Salze darzustellen. Das Barytsalz bildet sich aus unterchlorigs. Baryt wie das Kalksalz. Das Kalisalz (und analog das Natronsalz) erhält man, wenn

Digitized by Google

man Chlor durch Kalilauge leitet, in welcher Kupferhydrat vertheilt ist, bis eine Gasentwicklung beginnt. Es bildet sich eine schönrothe Lösung, die sich aber bald unter Entwicklung von Sauerstoff und Absatz schwarzen Kupferoxyds wieder zersetzt. Durch Galvanismus — analog der Eisensäure — erhält man keine Kupfersäure. Behandelt man Manganoxydhydrat mit Kalilauge und Chlor, so erhält man übermangans. Kali; Chromoxydhydrat giebt chroms. Kali, Bleioxyd giebt Bleihyperoxyd und Zinkoxyd verändert sich nicht merkbar. (Pogg. *Ann. LXII. p.* 445—447.)

Wassergehalt der Jodsäure. Nach Rammelsberg ist bekanntlich die krystall. Jodsäure wasserfrei; nach Millon (Centralbl. 1841. p. 225) soll sie bei 170° 1 At. Wasser verlieren. Rammelsberg untersuchte die aus jods. Baryt durch Schwefelsäure abgeschiedene und unter einer Glocke über Schwefelsäure krystallisirte Jodsäure — theils in glänzenden, von anhängender Schwefelsäure nicht ganz freien Blättchen, theils in deutlichen durchsichtigen, schwefelsäurefreien Krystallen — wiederholt. Die Blättchen verloren bis 180° nur 1,5 p. c. Wasser, sind also als wasserfrei anzusehen; dagegen betrug der Wasserverlust der deutlichen Krystalle 5,35 p. c. bei 140° = 1 At., wie auch Millon fand. Die Krystalle dieses Hydrats sind sehr kleine rhombische Prismen, durch starke Abstumpfung der Seitenkanten tafelartig, an den Enden zweiflächig zugeschärft mit schieflaufender Endkante. — Im übrigen macht R. darauf aufmerksam, dass viele Beobachtungen Millon's bereits früher (Centralbl. 1838. p. 730) von ihm gemacht worden sind. Einzelne Differenzen ergeben sich leicht bei Vergleichung der beiderseitigen Arbeiten. (Pogg. *Ann. LXII. p.* 416—418.)

Lipyl und Spiryl. Berzelius schlägt vor, den Körper $C_3 H_2$, dessen Oxyd $C_3 H_2 O$ die Basis der fetten Oele, statt des früher dafür gehaltenen Glycerins zu sein scheint, Lipyl zu nennen. Andererseits meint er, sei der Name Salicyl für das Radikal der salicyligen Säure unpassend, da die Verbindung nicht blos aus Salicin erhalten werden könne; da nun das Spiräaöl die Verbindung fertig enthält, so sei es rationeller Spiryl, spirylige Säure und Spirylsäure zu sagen. (*Jahresbericht XXIII.*)

Axungia porci lota. Münch macht darauf aufmerksam, dass mit Wasser ausgewaschnes Schweinefett sehr viel Wasser zurückhalte, wodurch die damit bereiteten Salben die Eigenschaft erlangen, auf die Haut sehr kühlend zu wirken. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 236.)

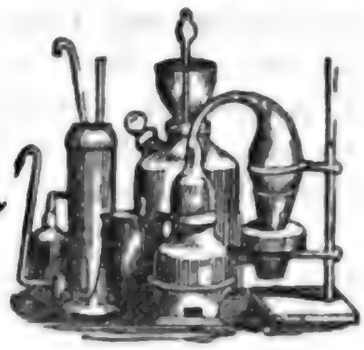
Antirheumatisches Papierpflaster von A. Stegge. 8 Th. Ammoniakgummi, 4 Th. venet. Terpenthin, 1 Th. Talg u. 1 Th. gelbes Wachs werden zerlassen, während des Schmelzens mit etwas Baumwolle gemengt, colirt, ausgepresst; von der erhaltnen Masse dann 36 Th. bei gelindem Feuer zerlassen, mit 4 Th. Brechweinstein gemengt und mittels eines breiten Borstenpinsels auf schwachgeleimtes Goldschlägerpapier gestrichen, welches sich auf einer warmen Eisenplatte befindet. — Man lässt dieses Pflaster, welches kleine, bald wieder verschwindende seröse Pusteln zieht, auf dem leidenden Theile liegen, bis es von selbst abfällt. (*B. Rep. XXXIV. p.* 231.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.



4. Sept. 1844. № 38.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber eisenfreies Hämatin, von van GOUDOEVER u. MULDER. — HERRLEIN über Bromspiroyl und sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — Ueber die Zusammensetzung der harten Schalen der Steinfrüchte, der Pflanzenhäute und des Flachses, von v. BAUMHAUER. — Ueber Knochenknorpel, von v. BIBRA. — Zersetzung der phosphorsauren Magnesia durch Wasser, von SCHAFFNER.

KL. MITTH. Lorbeerterpenthinhydrat. — Ostindisches Grasöl. — Darstellung von jodsaurem Kali, nach R. PHILLIPS jun. — Die Bereitung der Quecksilbersalbe nach REINSCH.

Ueber eisenfreies Hämatin, von van GOUDOEVER u. MULDER.

Namentlich SANSON hat bekanntlich die Möglichkeit der Darstellung eines eisenfreien Hämatins aus dem Blute behauptet. Van GOUDOEVER hat über diesen Gegenstand folgende Versuche angestellt:

Im Wasserbade getrocknetes Ochsenblut wurde mit einer grossen Menge concentrirter Schwefelsäure anhaltend zusammengerührt. Die Masse schwoll stark auf; das Gemenge wurde einige Tage lang sich selbst überlassen, bis die Substanz in der Flüssigkeit fein genug vertheilt war; während dieser Zeit entwickelte sich beständig mehr oder weniger schwefligsaures Gas. Das Gemenge wurde nun sehr langsam mit einer grossen Menge Wasser verdünnt und dann filtrirt. Die durchgehende Flüssigkeit war hochroth gefärbt. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis das Durchgelaufene fast farblos war (zuletzt wird dasselbe wieder dunkler gefärbt) und bis sich in demselben mittels Cyaneisenkalium kein Eisen mehr nachweisen liess.

Von der auf dem Filter zurückbleibenden Substanz wurde nun ein wenig getrocknet und auf Platinblech verbrannt; die zurückbleibende Asche, bestehend aus den Salzen des Blutes, war hellgrau gefärbt und enthielt fast keine Spur mehr von Eisenoxyd.

Die Substanz wurde nun während 24 Stunden an der Luft getrocknet, darauf von dem Filter genommen und in einem Kolben ei-

nige Zeit lang mit Alkohol, wozu einige Tropfen Schwefelsäure gesetzt waren, digerirt und nach dem Erkalten filtrirt, wobei der Alkohol dunkelroth gefärbt ablief. Was in dem Alkohol nicht aufgelöst worden war, wurde von Neuem mit Alkohol so lange ausgekocht, als dieser noch gefärbt wurde. Zu der durchgelaufenen Flüssigkeit wurde ein wenig flüssiges Ammoniak gesetzt, um die Schwefelsäure zu sättigen. Darauf wurde der Alkohol abdestillirt, die Masse bis zur Trockenheit eingedampft und nach einander mit Wasser, Aether und Alkohol ausgezogen.

Das Wasser war durch das Ausziehen ganz hellröthlich gefarbt worden; das darin Aufgelöste war in zu geringer Menge vorhanden, um untersucht werden zu können. Der Aether und der Alkohol waren dagegen hochroth gefärbt; in beiden war eine beträchtliche Menge Farbstoff aufgelöst.

Was weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether aufgelöst war, wurde mit ammoniakhaltigem Alkohol behandelt und, da nicht Alles sich auflöste, filtrirt. Das Durchgelaufene war dunkelroth von Farbe; durch Hinzufügung einiger Tropfen Ammoniak wurde die Farbe höher und reiner roth.

Von der Auflösung wurde der Alkohol abdestillirt und das Zurückbleibende darauf bis zur Trockenheit eingedampft. Dasselbe war jetzt rothbraun von Farbe und sehr glänzend und hinterliess eine äusserst geringe, nicht wägbare Menge dunkelgrauer Asche. Die Asche, mit ein wenig Salzsäure behandelt, wurde nicht ganz aufgelöst, die Salzsäure deutlich gelb gefärbt. Die Auflösung wurde mit etwas Wasser verdünnt, dazu ein paar Tropfen Cyaneisenkalium gegossen, wodurch noch immer etwas Eisen, aber so wenig, dass es nicht bestimmt werden konnte, in der Substanz nachgewiesen wurde. Das, was nun Hämatin sein musste, wurde nochmals mit Wasser abgewaschen, welches etwas gefärbt wurde; in der abgelaufenen Flüssigkeit war kein Eisen zu entdecken. Nach dem Verdampfen des Wassers blieb das erwähnte eisenfreie Hämatin als eine rothbraune glänzende Substanz zurück, welche gepulvert heller von Farbe war als das Hämatin.

Die Substanz wurde nun bei 120° getrocknet und analysirt:

	I.	II.
C	57,716	57,501
H	7,038	6,890
N		12,416

Diese Substanz enthielt Schwefelsäure und war eine Verbindung von Schwefelproteïnsäure mit eisenfreiem Hämatin. Es war nicht möglich, dieses letztere rein zu erhalten.

Von der ätherischen Auflösung wurde der Aether abdestillirt. Beim Verdampfen des Aethers blieb der Farbstoff mit vielem Fett vermischt zurück. Er konnte also nicht untersucht werden. Das Fett folgte dem Farbstoff in alle seine Auflösungsmittel. Es vermittelt auch [illegible]l seine Auflösung in Aether.

Digitized by Google

Das Hämatin, sowohl wenn es nach der Methode von Sanson eisenfrei, als auch wenn es nach Lecanu eisenhaltig bereitet worden ist, ist in Wasser unauflöslich. Das erstere, das eisenfreie, folgt dem Fette des Blutes in seine Auflösung in Aether, und zwar in ansehnlicher Menge.

Dass das eisenhaltige Hämatin in dem Blute nicht aufgelöst und in Wasser wohl fein vertheilbar, wie so viele Farbstoffe, aber nicht auflöslich ist, folgt aus seiner Anwesenheit in dem Blutkuchen, seiner Abwesenheit in dem Serum. Eine in dem Blutwasser aufgelöste Substanz des Blutes kann beim Gerinnen desselben kein Serum vollkommen frei von Hämatin hinterlassen.

Die Auflösung in Alkohol, welche auch sehr dunkelroth gefärbt war, wurde bis zur Trockenheit eingedampft, wodurch eine rothbraun gefärbte glänzende Substanz zurückblieb. Diese wurde zuerst mit Wasser ausgezogen, welches beim Abfiltriren ein wenig gefärbt ablief, darauf mit Aether, in welchem sich sehr viel auflöste. Der Rückstand wurde mit ammoniakhaltigem Alkohol digerirt. Nach dem Verdampfen blieb Farbstoff zurück, jedoch in zu kleiner Menge, um untersucht werden zu können.

Beim Filtriren des mit Schwefelsäure vermischten und mit Wasser verdünnten Ochsenblutes ging eine dunkelroth gefärbte Flüssigkeit durchs Filter. Diese wurde nun grösstentheils mit Ammoniak gesättigt, wodurch ein flockiger Niederschlag in grossen Menge sich bildete. Beim Filtriren lief nun die Flüssigkeit vollkommen klar u. sehr wenig gefärbt ab, aber das zuletzt Durchlaufende war wieder hochroth von Farbe. Das Präcipitat, worin, wie sich von selbst versteht, Eisenoxyd vorhanden war, das durch Ammoniak aus der beschriebenen dunkelroth gefärbten Flüssigkeit gefällt war, wurde mit Alkohol ausgezogen, wozu einige Tropfen Ammoniak gesetzt waren, und warm digerirt, darauf filtrirt; die durchgehende Flüssigkeit war schön roth.

Das in dem Kolben Zurückbleibende wurde so lange mit neuen ammoniakhaltigen Mengen Alkohol behandelt, als dieser noch gefärbt wurde. Von dem Abfiltrirten wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand bis zur Trockenheit eingedampft. Als nun zu der Substanz Wasser gesetzt wurde, löste sie sich grösstentheils auf; das Wasser wurde darauf verdampft, die Substanz wieder in ammoniakalischem Alkohol gelöst und filtrirt. Der Alkohol wurde auf Neue abdestillirt, die übrigbleibende Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, worin wiederum Vieles sich auflöste. Das in Wasser Gelöste ergab sich als Sulfo-biproteïnsäure.

Das unaufgelöst Gebliebene wurde mit Alkohol ausgezogen (auch dieser wurde dunkelroth gefärbt), bis der Alkohol farblos ablief, und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher nichts auflöste. Die gefärbte Masse wurde wiederum in ammoniakhaltigem Alkohol aufgelöst; diese Auflösung war vollkommen, da nichts von der Zubstanz zurückblieb. Die Farbe derselben war dunkel und schönroth, welche rothe Farbe durch den Zusatz einiger Tropfen Ammoniak immer höher wurde. Die Auflösung, zur Verflüchtigung des Alkohols u. Am-

moniaks bis zur Trockenheit eingedampft, liess einen dunkelrothbraunen, glänzenden Körper zurück, welcher gepulvert ebenfalls rothbraun von Farbe, aber etwas dunkler war als der nach der ersten Methode bereitete.

Bei dem Verbrennen blieb eine kleine Menge einer voluminösen hell graulichgelb gefärbten Asche als Rückstand. Während der Verbrennung wurde die Substanz zuerst schwarz, und schmolz dann, jedoch sehr unvollkommen. Die Asche wurde in Salzsäure aufgelöst, jedoch nur theilweise; in der mit Wasser verdünnten Auflösung wurden mittels Cyaneisenkalium Spuren von Eisen entdeckt.

Der Farbstoff ward bei 120° getrocknet und analysirt. Aus der Analyse geht hervor, dass dieser Stoff dieselbe Zusammensetzung hat, wie der auf die erstere Art dargestellte.

Stellt man das letztere Resultat mit den oben erhaltenen zusammen, so sieht man, dass hier eine chemische Verbindung zwischen eisenfreiem Hämatin und Schwefelproteïnsäure besteht, eine Thatsache, welche Aufmerksamkeit verdient.

	I.	II.	III.		
C	57,716	57,501	56,963	84	57,08
H	7,038	6,890	6,799	57	6,32
N		12,416	12,675	16	12,59
O			19,143	22	19,56
SO_3			4,420	1	4,45

Die Formel giebt eisenfreies schwefelproteïnsaures Hämatin und Wasser: $C_{44}\ H_{22}\ N_6\ O_6 + C_{40}\ H_{31}\ N_{10}\ O_{12}\ SO_3 + 4$ Aq.

Aehnliche chemische Verbindungen des eisenhaltigen Hämatins können auch in dem Blute bestehen, mit Proteaten von Natron, welche in dem Blute stets vorhanden sind. Spielt nun das Eisen des Hämatins eine bestimmte Rolle bei der Respiration, so dass es dabei oxydirt wird und es in die Venen als Eisen-Hämatin zurückgelangt, so ist es wahrcheinlich, dass wechselsweise chemische Verbindungen von eisenfreiem und eisenhaltigem Hämatin mit Natron in dem arteriösen und venösen Blute vorkommen, Verbindungen, woraus das Hämatin durch eine Säure abgeschieden werden muss, wenn man diesen Körper frei von Proteïn sich verschaffen will.

Mulder hat nun versucht, das eisenhaltige Hämatin, welches auf die früher von ihm angegebene Weise bereitet wurde, von seinem Eisen zu befreien. Eine mehrtägige Digestion mit verdünnter Salzsäure bei einer Temperatur von 80°, selbst das Kochen mit dieser Säure verändert den Eisengehalt von gut bereitetem Hämatin, von solchem, welches kein Eisenoxyd eingemengt enthält, durchaus nicht. Von so behandeltem Hämatin, bei 120° getrocknet, gaben 1,370 an 0,130 Eisenoxyd, d. i. 9,49 p. c.

Zur Abscheidung des Eisens wurde eisenhaltiges Hämatin aus Ochsenblut sehr fein zertheilt und mit starker reiner Schwefelsäure ...mmengerieben und in einer verschlossenen Flasche einige Tage ...sich selbst überlassen, darauf in vielem Wasser zertheilt. Es

entwickelten sich Blasen von Wasserstoff in ansehnlicher Menge, wodurch bewiesen ward, dass das Eisen nicht oxydirt in dem Hämatin vorhanden ist. Die Flüssigkeit lief beim Filtriren hell roth durch das Filter und gab mittels Cyaneisenkalium eine reichliche Menge Eisen zu erkennen. Das Eisen des Hämatins ist also durch die starke Schwefelsäure von den vier andern organischen Elementen nicht abgeschieden worden, sondern erst als Wasser zugefügt wurde. Schwache Schwefelsäure entzieht dem Hämatin nicht das Eisen, eben so wenig wie Salzsäure, und die starke Säure hat also die Trennung vorbereitet. Es ist Wasser zersetzt und FeO, SO, unter Entwicklung von H gebildet worden. Das auf dem Filter zurückbleibende, dunkelgefärbte Pulver wurde so lange erst mit verdünnter Schwefelsäure, darauf mit Wasser ausgewaschen, bis kein Eisen mehr in der Flüssigkeit zu entdecken war, darauf bei 120° getrocknet und analysirt. Man erhielt 68,3 C, 5,67 H.

Das getrocknete Pulver gab nach dem Verbrennen ungefähr die Hälfte an Eisenoxyd von dem, was in dem gut bereiteten Hämatin in constanter Menge vorhanden ist, nämlich ungefähr 5 p. c.

Das Hämatin, wovon ein Theil dieses Resultat der Analyse geliefert hatte, wurde aufs Neue mit starker Schwefelsäure gemengt, nachdem es vorher äusserst fein zertheilt worden war, und damit wiederum viele Tage lang in Berührung gelassen, sodann mit Wasser vermengt und filtrirt. Es entwickelt sich bei dem Vermischen mit Wasser wiederum Wasserstoffgas. In der Flüssigkeit zeigte sich eine neue und ansehnliche Menge Eisen, woraus folgt, dass die erste Einwirkung der Säure nicht vollkommen gewesen war, und dass entweder die Theilchen nicht fein genug gewesen, oder die Säure nicht lange genug mit der Masse in Berührung geblieben, oder ein Theil des Eisens passiv geworden war. Das dunkle Pulver wurde lange mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ganz eisenfrei war dasselbe nicht, aber das Eisenoxyd, welches beim Verbrennen zurückblieb, war kaum noch wägbar. Bei 120° getrocknet, gab es nun folgendes Resultat bei der Analyse:

C	70,18	44	=	3363,14	70,49
H	5,92	22	=	274,55	5,76
N		6	=	531,11	11,16
O		6	=	600,00	12,59
				4768,80	

Dieses Hämatin ist also als eisenfrei zu betrachten. Die 4 Elemente sind darin unverändert geblieben; das metallische Eisen ist demselben durch Schwefelsäure entzogen, ohne dass dafür etwas an die Stelle gesetzt ist.

Hiermit sind also die Versuche von Sanson völlig bestätigt worden, wenn gleich nach seiner Methode kein reines eisenfreies Hämatin bereitet werden kann, sondern dieses immer mit Schwefelproteïnsäure verbunden bleibt. Ferner ist durch das Vorhergehende zugleich die constante Menge Eisen, woran Simon und Lecanu zweifeln, in

Digitized by Google

dem gewöhnlichen Hämatin bewiesen, und endlich die schon früher für dasselbe festgestellte Formel wiederum bestätigt worden.

Dass das eisenfreie Hämatin einige andere Eigenschaften hat als das eisenhaltige, braucht nicht erst gesagt zu werden. Die rothe Farbe jedoch ist gänzlich unverändert geblieben. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 186—197.)

Heerlein über Bromspiroyl und sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff.

Wenn man zu einer Auflösung von spiroyliger Säure in Wasser so lange wässrige Bromlösung setzt, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, so entsteht ein weisser, flockiger, krystallinischer Niederschlag, während zugleich leichtere Flocken auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Der erhaltene Niederschlag schmilzt zu einer Masse zusammen, wenn die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt wird, und kann von dem überstehenden Fluidum getrennt werden, in welchem sich Bromwasserstoffsäure befindet. Nach dem Erstarren wurde die erhaltene Masse in Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Krystalle, welche sich zuerst ausschieden, wurden von der Mutterlauge getrennt und dieselbe abermaligen Krystallisationen unterworfen.

Die zuerst erhaltenen Krystalle gaben folgende Resultate:

A) 0,495 Gr. Substanz wurden in etwas Kalilauge gelöst, die Lösung abgedampft und in einem Platinschälchen erhitzt; noch ehe dasselbe glühte, wurde in der Masse ein vollständiges Glühen beobachtet; der verkohlte Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Salpetersäure schwach übersättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das erhaltene Bromsilber wog nach dem Schmelzen 0,662 Gr. = 0,277 Gr. Brom. 100 Theile der Verbindung enthalten demnach 55,95 Brom.

B) 0,180 Gr. Substanz gaben, auf gleiche Weise behandelt, 0,247 Gr. Bromsilber = 57,61 Brom.

	I.	II.	III.				
C	29,41	29,63	29,35	14	=	84,00	30,34
H	1,95	1,79	1,80	4	=	4,00	1,44
O				4	=	32,00	11,56
Br	57,61	55,95	54,67	2	=	156,78	56,64
							99,98

Die später erhaltenen Krystalle gaben die in der dritten Analyse zusammengestellten Resultate.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass wenn eine wässrige Lösung von Brom in hinreichender Menge zu einer gleichen von spiroyliger Säure gesetzt wird, hauptsächlich Zweifach-Bromspiroyl sich

Digitized by Google

bildet und dass die geringeren Quantitäten Brom, welche in den spätern Krystallisationen gefunden wurden, von eingemengtem Einfach-Bromspiroyl herrühren.

Wird zu einer weingeistigen Auflösung von spiroyliger Säure Brom nicht im Ueberschusse gesetzt und dann das Gemenge sogleich mit vielem Wasser verdünnt, so fällt im Anfange ein harzähnlicher Körper nieder, welcher aber sogleich fest wird, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen Flocken herum. Die zu Boden gefallene Masse wurde in Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Krystallisation überlassen. Auch hier wurden die zuerst abgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt und überhaupt wie bei der vorigen Verbindung verfahren.

Die Analysen gaben 39,03—40,46 Br; C_{14} H_5 O_4 Br müsste 39,31 enthalten.

Setzt man zu einer weingeistigen Auflösung von spiroyliger Säure so lange Brom, bis dasselbe nicht mehr verschwindet, oder löst man die so eben beschriebene, durch Wasser ausgefällte Masse in Weingeist auf und fügt zu dieser weingeistigen Auflösung noch einen Ueberschuss von Brom, so erwärmt sich das Ganze und nach dem Erkalten scheiden sich gelbliche Krystalle aus, welche 57,61 Br enthalten.

Die Krystalle des Doppelt-Bromspiroyls haben eine gelbliche Farbe, sind sehr lang, schmelzen leicht auf dem Wasserbade und besitzen einen eigenthümlichen benzoëartigen Geruch; in Wasser gänzlich unauflöslich, aber löslich in Weingeist und Aether. Die weingeistige Auflösung entfärbt Lakmus und Indigo vollständig, und lässt man dieselbe auf Papier eintrocknen, so wird dasselbe ganz mürbe und leicht zerreiblich; unter dem Mikroskope erscheinen sie als quadratische Säulen.

Das Einfach-Bromspiroyl hat im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, auch ist die Krystallform die gleiche, nur sind die Krystalle kleiner und haben in Masse mehr ein wollenartiges Ansehen.

Das Verhalten dieser Verbindungen, namentlich zu Farbstoffen, so wie das Erglühen, wenn man sie mit Kali erhitzt, machen es sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindungen eine Sauerstoffverbindung des Broms enthalten. Bezeichnet man die spiroylige Säure mit C_{14} H_5 O_3 + H O, so könnte die Einwirkung des Broms bei der Bildung von Einfach-Bromspiroyl darin bestehen, dass das Hydratwasser unter Bildung von unterbromiger Säure und Bromwasserstoffsäure zersetzt werde und die erstere mit der wasserfreien spiroyligen Säure sich verbinde. Die Formel wäre demnach: C_{14} H_5 O_3 + Br O.

Das Doppelt-Bromspiroyl könnte bezeichnet werden als:

$$C_{14}\ H_4 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ Br \end{matrix} \right. + Br\ O.$$

Sowohl Einfach- als Doppelt-Bromspiroyl verhalten sich ganz wie gepaarte Säuren und verbinden sich ohne Zersetzung mit den Basen, wie früher bekannt war.

Wird eine weingeistige Auflösung von Einfach-Bromspiroyl zum Kochen erhitzt und in dieselbe ein anhaltender Strom von Schwefel-

ed by Google

wasserstoffgas geleitet, so ändert sich die Farbe nach und nach in eine röthliche um, ohne dass jedoch im Geringsten eine Ausscheidung von Schwefel stattfindet. Wird zu der Auflösung von Bromspiroyl noch etwas Ammoniak gesetzt, so geht die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes schneller von Statten. Wasser scheidet aus der Lösung einen braunen harzähnlichen Körper aus, welcher mehrmals in Weingeist aufgelöst und jedesmal wieder durch Wasser aus der Lösung abgeschieden u. zuletzt auf dem Wasserbade vollkommen eingetrocknet wurde. Die anfangs zähe Masse wird zuletzt völlig spröde und zerreiblich, zeigt keine Spur von Krystallisation, schmilzt etwas über 100°, ist nicht flüchtig und zersetzt sich in höherer Temperatur bei abgehaltener Luft unter Bildung schwefelhaltiger brenzlicher Stoffe. In Aetzkali ist sie auflöslich, und setzt man zu der Auflösung eine Säure, so entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff, während ein Körper von gleichem Ansehen wie zuvor abgeschieden wird. Die Substanz besteht aus:

C	40,46	39,73	14	=	84	39,06
H	3,38	2,50	5	=	5	2,32
S	15,78	14,77	2	=	32	14,88
Br	34,95		1	=	78	36,27
O			2	=	16	7,44
						99,97

$$= C_{14} H_5 \begin{cases} S_2 \\ O \end{cases} + BrO = C_{14} H_5 \begin{cases} S \\ O_2 \end{cases} + BrS.$$

Wird in die weingeistige und mit Ammoniak versetzte erwärmte Lösung des Zweifach-Bromspiroyls einige Stunden lang Schwefelwasserstoff geleitet, so scheidet Wasser ebenfalls eine braune harzige Masse aus; wird das Ganze auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand in Weingeist gelöst, so bleibt nach dem freiwilligen Verdampfen ein braunrother harziger Körper; derselbe wurde in Aether gelöst, wodurch ein unbedeutender Rückstand blieb; die ätherische Lösung vermischte man mit Weingeist und verdünnte die weingeistige Flüssigkeit mit Wasser. Der dadurch abgeschiedene Körper wurde bei + 100° vollständig ausgetrocknet; in seinen Eigenschaften kommt er mit der vorher genannten Verbindung ganz überein.

C	25,05	14	=	84	25,76
H	1,90	6	=	6	1,84
O		2	=	16	4,90
S	19,30	4	=	64	19,63
Br	47,02	2	=	156	47,85
					99,98

$$= C_{14} H_4 O_2 S_2 Br_2 + H_2 S_2 = C_{14} H_5 \begin{cases} S_3 \\ Br \end{cases} + BrO + SH.$$

Nitrospiroylige Säure wurde dargestellt durch Behandeln von spiroyliger Säure mit sehr verdünnter Salpetersäure. Die Krystalle der nitrospiroyligen Säure wurden durch Umkrystallisiren in

Digitized by Google

Weingeist gereinigt. Wird eine Auflösung dieser Krystalle in Weingeist mit Ammoniak übersättigt und dann längere Zeit Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, so nimmt sie eine dunkelbraunrothe Farbe an; Wasser scheidet aus der Auflösung nur wenige braunrothe Flocken aus, durch Zusatz von Salzsäure aber entsteht ein stark rothbrauner harziger Niederschlag, welcher mehrmals in Weingeist und Aether gelöst u. zuletzt vollständig im Wasserbade ausgetrocknet wurde. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 65—71.)

Ueber die Zusammensetzung der harten Schalen der Steinfrüchte, der Pflanzenhäute und des Flachses, von v. Baumhauer.

Aus folgenden Untersuchungen (und den früher mitgetheilten Untersuchungen des Verf. über die Samen von *Phytelephas*) ergiebt sich in Uebereinstimmung mit Payen, dass die Pflanzenzellensubstanz überall = C_{24} H_{21} O_{21} ist und 43,71 C, 6,24 H, 50,05 O enthält, Abweichungen entstehen nur durch die Beimengung anderer Stoffe, z. B. Stärkmehl, von dem aber die Zellensubstanz befreit werden kann. Eine sehr innige, durch Behandlung mit Kalilauge nicht zu trennende Verbindung der Cellulose mit einer darauf abgesetzten Substanz stellt die Schale der Steinfrüchte dar, welche auch nach Behandlung mit Kali der Formel C_{64} H_{44} O_{39} (52,38 C, 5,88 H, 41,74 O) ziemlich entspricht. Diese Absatzmaterie rein zu erhalten gelingt nicht, da das, was aus starker Kalilauge gefällt wird, immer ein Gemenge derselben mit etwas aufgelöster Cellulose ist. Zieht man von C_{64} H_{44} O_{39} die Cellulose = C_{24} H_{21} O_{21} ab, so bleibt C_{40} H_{23} O_{18} für die Absatzmaterie. Die Pflanzenhäute enthalten wenig und sehr einfache Absatzmaterie, der Flachs ist fast reine Cellulose.

1) Die Schale der Cocosnuss (*Cocos nucifera*) wurde mittels einer Feile sehr fein gepulvert, und diess Pulver zur Entfernung der gröbern Theile durch ein sehr feines Sieb geschüttelt; dasselbe wurde mit Aether, Alkohol und kochendem Wasser ausgezogen, um das Fett, das Harz und die amylumartigen Substanzen abzuscheiden; diess Pulver wurde, nachdem es vorher bei 120° C. in einem trocknen Luftstrome vollkommen getrocknet worden war, der Analyse unterworfen. Es gab 1,43 Asche, 52,99 C, 5,88 H.

In dieser Substanz war durch trockne Destillation und Behandlung des Destillates mit Kali, mittels eines mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstabes, die Anwesenheit von Stickstoff erkennbar.

Ein Theil des gereinigten Pulvers wurde einige Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung einer verdünnten Natronlösung ausgesetzt; das Pulver wurde darauf durch kochendes Wasser von der Natronlösung befreit, mit Essigsäure ausgezogen, aufs Neue

Digitized by Google

mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether behandelt und darauf bei 120° C. getrocknet. Die Analyse ergab nun 47,19 C, 6,09 H.

Das so behandelte Pulver wurde aufs Neue eine Woche lang bei einer Digestionswärme der Einwirkung einer schwachen Natronlösung ausgesetzt, auf die eben angegebene Weise gereinigt und bei 150° C. getrocknet. Es enthielt nun 46,32 C, 6,01 H.

Der andere Theil des mit Aether, Alkohol und Wasser behandelten Pulvers der Cocosnuss wurde ein paar Wochen lang in einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali bei der gewöhnlichen Temperatur aufbewahrt, darauf mittels kalten und kochenden Wassers von der Kalilösung befreit, aufs Neue eben so lange der Einwirkung der kaustischen Kalis ausgesetzt, dann mit kaltem Wasser, Essigsäure, kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und zuletzt bei 130° C. getrocknet. Man erhielt jetzt 46,27 C, 5,81 H, 1 p. c. Asche.

In der Hoffnung, die Substanz noch mehr reinigen zu können, wurde dieselbe in Wasser vertheilt und einem Strome von Chlorgas ausgesetzt; allmälig wurde die dunkelbraune Farbe in eine schneeweisse verwandelt; das Pulver wurde darauf lange Zeit mit kaltem und sodann mit kochendem Wasser behandelt, bis das Waschwasser auf salpetersaures Silber keine Reaction mehr zeigte. Das Pulver wurde endlich noch mit Alkohol und Aether behandelt.

Beim Verbrennen hinterliess es 0,55 p. c. Asche, und die Analyse gab 43,72 C, 6,11 H.

Was durch die verdünnte kalte und warme Auflösung des kaustischen Natrons war ausgezogen worden, wurde mittels Essigsäure gefällt; das Präcipitat wurde abfiltrirt, mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgespült und bei 140° C. getrocknet. Es enthielt 4,45 Asche, 50,04 C, 5,81 H.

Eben so wurde das durch die kalte Kalilösung Aufgelöste gefällt und behandelt, und bei 150° C. getrocknet. Es enthielt 6,38 Asche, 50,07 C, 5,81 H.

2) Ein Stück Cocosnuss von der *Cocos lapidea* (der Nuss, welche gewöhnlich zu Drechslerarbeiten gebraucht wird) wurde, nachdem es fein gepulvert war, mit Aether, Alkohol und Wasser ausgezogen und bei 140° C. getrocknet. Es gab 0,22 Asche, 52,2 C, 5,8 H.

Dieses Pulver wurde ein paar Wochen lang der Einwirkung einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali bei der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt, darauf mit kochendem Wasser, Aether und Alkohol ausgewaschen und bei 140° C. getrocknet. Es gab jetzt 0,67 Asche, 49,8 C, 6,0 H.

Dieses Pulver wurde aufs Neue mit kaustischem Kali behandelt, mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 140° C. getrocknet. Man erhielt nun 0,54 Asche, 49,8 C, 5,9 H.

Das so behandelte Pulver wurde in Wasser vertheilt und der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt; nachdem es durch kochendes Wasser von all seinem Chlor befreit worden war, wurde es noch mit Al-

Digitized by Google

kohol und Aether behandelt und bei 140° getrocknet. Es war schneeweiss, hinterliess beim Verbrennen 0,55 p. c. Ache und bestand aus 44,2 C, 6,24 H, 49,56 O.

Das, was durch die kalte Kalilösung von dem Pulver war aufgelöst worden, wurde durch Essigsäure niedergeschlagen, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 140° getrocknet. Es hinterliess beim Verbrennen 1 p. c. Asche und enthielt 52,15 C. 5,93 H.

3) Der harte Kern der Pfirsichen wurde eben so in ein feines Pulver verwandelt, mit Aether, Alkohol, kochendem Wasser u. Salzsäure ausgezogen und bei 140° C. getrocknet. Es fanden sich in demselben beim Verbrennen 0,19 p. c. Asche, 52,2 C, 5,8 H.

Das Pulver wurde eben so wie das von den Cocosnüssen zweimal mit einer starken Kalilösung behandelt und auf dieselbe Weise ausgewaschen. Nach der ersten sowohl wie nach der zweiten Behandlung, welche jede länger als eine Woche gewährt hatte, wurde eine Analyse des Pulvers ausgeführt.

Es wurde in Nr. 1: 52,05 C, 5,92 H; in Nr. 2: 52,21 C, 6,1 H gefunden.

Die Kalilösung hatte Etwas, aber nur wenig, von dem Pulver aufgelöst; diess wurde aus der Auflösung durch Essigsäure niedergeschlagen, mit kockendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 140° C. getrocknet. Es fanden sich in demselben 3 p. c. Asche und 52,14 C, 5,8 H.

4) Die procentische Zusammensetzung des Pulvers der gewöhnlichen Wallnussschale (*Juglans regia L.*), nachdem es mit Aether, Alkohol, kochendem Wasser und Salzsäure ausgezogen und bei 140° C. getrocknet worden war, fand sich: 52,2 C, 5,9 H_1, 41,9 O (0,52 Asche).

5) Ausser diesen harten Pflanzentheilen wurden noch drei hautartige Pflanzentheile untersucht, nämlich: die Goldregenhaut (*Cytisus Laburnum L.*), die Ulmenhaut (*Ulmus campestris D. C.*) und die Tulpenhaut (*Liriodendron tulipifera L.*).

Die Haut wurde mittels einer Feile zu Pulver gerieben und mit Hülfe eines Siebes die gröbern Theile abgeschieden; das Pulver wurde mit Alkohol, kochendem Wasser, Salzsäure, kochendem Wasser, Alkohol und Aether behandelt und dann bei 140° C. getrocknet.

Die Goldregenhaut hinterliess 0,23 p. c., die Ulmenhaut 0,46 p. c. und die Tulpenhaut 0,22 p. c. Asche. Ihre procentische Zusammensetzung war:

	Goldregenhaut.	Ulmenhaut.	Tulpenhaut.
C	49,11	49,53	47,76
H	5,97	5,98	5,89

Ein Theil des so behandelten Pulvers wurde der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt und darauf mit Salzsäure, kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen. Die Goldregenhaut und die Ulmenhaut hatten ihre braune Farbe nicht verloren und die Tulpenhaut

Digitized by Google

war aus dem Reinweissen etwas ins Gelbliche übergegangen; das Pulver wurde bei 160° C. getrocknet.

Das Pulver der Goldregenhaut hinterliess beim Verbrennen 0,21 p. c., das der Ulmenhaut 0,3 p. c. und das der Tulpenhaut 0,2 p. c. Asche. In 100 Theilen waren enthalten:

	Goldregenhaut.	Ulmenhaut.	Tulpenhaut.
C	45,84	46,74	45,00
H	5,84	5,73	5,80

Ein anderer Theil des Hautpulvers wurde nach dem Ausziehen mit Alkohol, kochendem Wasser, Salzsäure, kochendem Wasser, Alkohol und Aether 5 Tage lang in eine sehr concentrirte Auflösung von kaustischem Kali gethan; sodann wurde es zuerst durch kaltes und darauf durch kochendes Wasser vom Kali befreit und endlich der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt; die Hautsorten wurden alle durch diese Behandlung hellgelb. Nachdem das Pulver durch kaltes und darauf durch kochendes Wasser vom Chlor befreit war, wurde es noch mit Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 160° getrocknet.

Die Goldregenhaut hinterliess beim Verbrennen 1 p. c., die Ulmenhaut 1 p. c. und die Tulpenhaut 1,2 p. c. Asche; in 100 Theilen enthielten sie:

	Goldregenhaut.		Ulmenhaut.	Tulpenhaut.
	a.	b.		
C	44,65	44,85	43,81	44,12
H	6,09	6,13	6,03	6,11

6) Zuletzt wurde noch der gewöhnliche Flachs (*Linum usitatissimum L.*) der Untersuchung unterworfen; derselbe ward, nachdem er mit verdünnter Salzsäure und kochendem Wasser ausgezogen war, bei 140° getrocknet.

Beim Verbrennen fand sich 1,05 p. c. Asche in demselben; ferner 44,85—45,44 C und 6,3—6,5 H.

Der Flachs wurde nun mit starker Kalilauge und nach Entfernung derselben mit Chlorgas behandelt; an die Kalilauge gab er sehr viel ab, welches durch Salzsäure herausgefällt werden konnte; der Flachs war durch diese Behandlung schneeweiss geworden und wurde noch mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und in einem trocknen Luftstrome bei 140° C. getrocknet. Nach dem Verbrennen hinterliess er jetzt 0,4 p. c. Asche und enthielt in 100 Th. 43,95 C und 6,24 H. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 210—219.)

Ueber Knochenknorpel, von v. Bibra.

Der Verf. hat den Knochenknorpel einer ziemlichen Anzahl von ochen verschiedener Thiere, so wie des Menschen, auf die Weise

Digitized by Google

von den unorganischen Bestandtheilen befreit, dass er die meist schon vorher mit Aether von Fett befreiten Knochen so lange in verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure und 14 Th. Wasser) brachte, bis in der öfters erneuten Säure keine Spur von Kalkerdesalzen mehr zu finden war. Hierauf wurde wieder so lange mit Wasser gewaschen, bis salpetersaures Silber die vollkommene Abwesenheit aller Salzsäure anzeigte, und alsdann der Knorpel getrocknet. Bei diesem Verfahren wird stets ein gewisser Antheil des Knochenknorpels von der Säure aufgenommen, während die Gefässe des Knochens zurückbleiben.

Der so erhaltene Knorpel stellt, so lange er noch feucht ist, eine weiche durchscheinende Masse dar, schrumpft aber nach dem Trocknen zusammen, wird hart, unbiegsam und weniger durchscheinend. Er hinterlässt, wenn er gehörig mit Säure und Wasser behandelt wird, keine Spur von Asche. Wird er aber mit kohlensaurem Kali oder Kalk verbrannt, so ergiebt sich ein Schwefelgehalt desselben.

Der Knorpel aus Ochsenknochen enthält 50,104 — 50,157 C, 7,059 — 7,087 H, 18,637 — 18,261 N, ist also wie Glutin und leimgebendes Gewebe zusammengesetzt.

Kocht man denselben in Wasser, so erhält man, wenn nach etwa 15—20 Minuten eine Probe genommen wird, schon Fällungen mit Gerbsäure, schwefelsaurem Platinoxyd und andern Reagentien, welche die Anwesenheit von Leim anzeigen. Aber zur vollständigen Lösung des Knorpels, so dass nur wenige Flocken oder Gefässe zurückbleiben, bedarf es eines anhaltenden 20—24stündigen Kochens, wohl auch noch länger.

Einige fossile Knochen (aus der Höhle bei Hermenetz), Röhrenknochen von *Ursus spelaeus*, sowohl grössere Stücke, wie Tibia, Humerus, als auch Phalangen, schienen schon nach Entfernung der Knochenerde und beim Behandeln mit Wasser mehr aufzuquellen, als Knochenknorpel frischer Knochen. Als sich das Waschwasser säurefrei erwies, wurden die Knorpelstückchen herausgenommen und im Trockenofen bei etwa 30° R. getrocknet; aber sie zerflossen in dem ihnen noch anhängenden Wasser und gaben vollkommenen Leim. Das Glutin dieser Knochen enthielt 50,352 — 50,450 C, 7,098 — 7,133 H, 18,168—18,141 N.

Knochen, welche in einem Torfmoore aufgefunden worden waren, zeigten ähnliche Erscheinungen. Der von ihnen erhaltene Knochenknorpel war nach dem Trocknen nicht so hart als der der frischen Knochen, er war leicht zu zerbrechen, und löste sich in kurzer Zeit zu einer bräunlichen Leimlösung auf, in welcher aber ein Theil des Knorpels als braunes, zähes, fadenziehendes Coagulum zurückblieb, welches sich nur nach längerer Zeit in kochendem Wasser löste.

Der Knochenknorpel einer ägyptischen Mumie gab ebenfalls Leim, in einer Zeit, in welcher jener frische Knochen kaum angefangen hatte, sich zu lösen.

Fossile Knochen von *Elephas primigenius* und *Rhinoceros tichorrhinus* ergaben bei de Behandlung mit verdünnter Säure keine eigentliche Knorpelsubstanz, sondern blos eine schwärzliche Masse,

triren, das Eisenoxydhydrat gehörig auszuwaschen und das Filtrat abzudampfen. Die Erklärung des Processes ergiebt sich von selbst. Das als Nebenproduct gewonnene Eisenoxydhydrat ist nach gehörigem Auswaschen und gelindem Glühen ein schönes, in Salzsäure leicht lösliches und daher gut weiter zu verwendendes Präparat. (*Pharm. Journ. and Transact. Vol. IV. p.* 59—61.)

Die Bereitung der Quecksilbersalbe nach Reinsch hat auch Kuler ganz zweckmässig gefunden, nur setzte er den Alkoholzusatz, nachdem das mit Terpenthin abgeriebene Quecksilber schon fein zertheilt war, nicht mehr fort, sondern fügte statt dessen etwas Schweinefett zu. Er bedurfte nun aber auch längerer Zeit zu Beendigung der Operation als Reinsch. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 240.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

Wir nehmen uns die Freiheit, ein geehrtes Publicum auf die ächt ungarischen Blutigel aufmerksam zu machen, welche wir aus unsern Teichen in grosser, mittler und kleiner Sorte zu den billigsten Preisen nach Deutschland und der Schweiz versenden.

Colmar im Elsass. ***Roux u. Lamasse.***

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Die Apparate

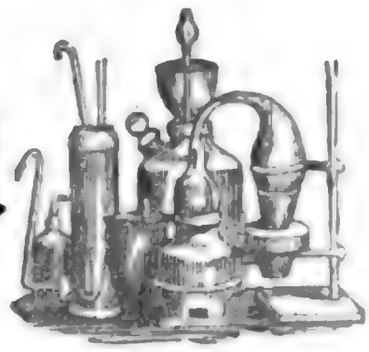
zur Prüfung der Pottasche, des Braunsteins und Essigs
nach Fresenius und Will
sind vollständig zu haben bei
Wenzel Batka in Prag.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.



11. Sept. 1844. № 39.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber das Chinon, von WÖHLER. — KNOP u. SCHNEDERMANN über Mannit und Mannitschwefelsäure. — Ueber Metapektinsäure, von FROMBERG. — SCHWEIZER über Aethyl-Sulfocarbonat. — Analysen der Pflanzenmarksubstanz, von SCHAFFNER. — Ueber wachsartige Stoffe in Pflanzen, von MULDER.

KL. MITTH. Analyse der Mineralwasser von Tarasp und Fideris in Graubünden, von CASSELMANN. — Alkaloidpomade gegen das Ausfallen der Haare, von A. STERGE. — Analyse des Pflanzenleims. — *Variolaria amara* und Pikrolichenin. — *Extr. spirituos.* und *Syrup. Saponariae.* — Analyse einer Ascites-Flüssigkeit, von FILHOL. — Arsenreiche Schwefelsäure. — Blei- u. arsenhaltiger *Tartarus depuratus.* — *Lapis divinus.* — *Balsam. Copaivae.*

Ueber das Chinon*, von WÖHLER.

1) Destillationsproducte der Chinasäure. Krystallisirte Chinasäure, in einer Retorte bis zum Schmelzen erhitzt, fängt bei ungefähr 280° an gelb und braun zu werden unter beständigem Kochen, herrührend theils von Wasser, theils von der Entwicklung eines blassblau brennenden Gases. Bei Erhöhung der Temperatur erscheint ein gelbliches, sehr krystallinisches Sublimat, welches allmälig wieder schmilzt, in öligen Streifen überdestillirt und zu einer blassgelben, körnigen, sehr leicht schmelzbaren Masse wieder erstarrt. Der schwarzbraune Rückstand in der Retorte bläht sich zuletzt stark auf.

Das Destillat enthält, ausser einer nicht näher untersuchten theerartigen Substanz, Benzoësäure, Carbolsäure, salicylige Säure, Benzol, und als Hauptbestandtheil einen neuen krystallisirenden Körper, der unter dem Namen farbloses Hydrochinon weiter unten beschrieben wird.

Die Trennung dieser Stoffe wurde dadurch bewirkt, dass das Destillat zunächst in Wasser aufgelöst, von dem sich dabei abschei-

* Der von BERZELIUS vorgeschlagene bessere Name für Chinoyl. Eine kurze vorläufige Mittheilung über obige Arbeit s. Centralbl. 1843. S. 361.

Digitized by Google

denden Theer getrennt und die Lösung dann der Destillation unterworfen wurde, wobei Carbolsäure, salicylige Säure und Benzol übergingen. Aus der zurückbleibenden Lösung krystallisirte beim Erkalten die Benzoësäure und aus der Mutterlauge davon zuletzt das farblose Hydrochinon, das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wurde.

2) Chinon. In Betreff der Darstellung bemerkt der Verfasser, dass genau die von Woskressensky angegebenen Gewichtsverhältnisse von Chinasäure, Braunstein und Schwefelsäure beobachtet werden müssen. Bei der Sublimation sowohl als aus seiner heissen Lösung in Wasser erhält man das Chinon leicht in zolllangen Prismen von sehr schön gelber Farbe. Auch nach dem Schmelzen erstarrt es zu einer höchst krystallinischen Masse. Sein Gas reizt äusserst stark Nase und Augen und hinterlässt eine ähnliche Wirkung wie Jod oder Chlor.

Aus den Resultaten dreier sehr gut übereinstimmender Analysen hat Woskressensky die relative Atomzusammensetzung des Chinons zu C_3 HO berechnet, und nach spätern Untersuchungen scheint er als den Ausdruck des absoluten Atomgewichtes die Formel C_{12} H_4 O_4 anzunehmen. Allein der gefundene Kohlenstoffgehalt war in allen Analysen grösser als der nach jener Formel berechnete. Eine neue, mit grosser Sorgfalt angestellte Analyse gab einen noch etwas höhern Kohlenstoffgehalt, als die nach C = 75,12 umgerechneten Analysen von Woskressensky im Mittel gegeben hatten. Die daraus erhaltenen Zahlen entsprechen am besten der Formel C_{24} H_8 O_8, die der Verfasser für den richtigern Ausdruck der Zusammensetzung des Chinons hält.

3) Farbloses Hydrochinon. Dieser Körper ist das Hauptproduct von der trockenen Destillation der Chinasäure. Mit der grössten Leichtigkeit kann es aber auch unmittelbar aus Chinon hervorgebracht werden, wenn man diesem Wasserstoff zuführt. Es entsteht, wenn man eine gesättigte Chinonlösung mit Jodwasserstoffsäure vermischt, wobei sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Jod sogleich braun färbt. Beim Verdunsten bleibt es in farblosen Krystallen zurück. Es entsteht ferner, wenn man in eine Chinonlösung Tellurwasserstoffgas leitet, wobei sogleich reines Tellur als graue schwammige Masse gefällt wird. Aus der abfiltrirten farblosen Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten das Hydrochinon.

Am besten bereitet man es, indem man in eine warm gesättigte Chinonlösung, worin noch ungelöstes Chinon suspendirt sein kann, schwefligsaures Gas leitet, bis die Lösung entfärbt oder alles Chinon aufgelöst ist. Nach dem Verdunsten in gelinder Wärme krystallisirt das Hydrochinon, ohne dass die schwefelsäurehaltige Mutterlauge zersetzend darauf einwirkt. Trocknes schwefligsaures Gas ist ohne Wirkung auf Chinon.

Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, sehr regelmässigen sechsseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche; es ist ohne Geruch, schmeckt süsslich, reagirt nicht sauer, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bedeutend mehr in der Wärme.

Digitized by Google

Es ist leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. In einem Rohre erhitzt, zieht es sich an den Wänden hinauf, aber zwischen zwei Schalen geschmolzen, sublimirt es sich in glänzenden Krystallblättern ganz wie Benzoësäure. Plötzlich über seinen Verflüchtigungspunkt erhitzt, zersetzt es sich partiell in Chinon und in grünes Hydrochinon.

Mit Ammoniak färbt sich die Lösung des Hydrochinons an der Oberfläche sogleich braunroth, was sich dann rasch durch die ganze Flüssigkeit fortsetzt. Beim Verdunsten bleibt eine braune, huminähnliche Masse. Auch mit andern Basen konnten nicht constante Verbindungen hervorgebracht werden. Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd färbt sich mit Hydrochinon-Lösung sogleich tief safrangelb. Beim Erhitzen scheidet sich daraus rothes Kupferoxydul ab, unter Verflüchtigung von Chinon.

Die Analysen dieses Körpers gaben für seine Zusammensetzung die Formel $C_{24}\ H_{12}\ O_8$.

Es ist also Chinon plus 4 Aeq. Wasserstoff.

4) Grünes Hydrochinon. Diese schöne Substanz entsteht, wenn man der vorhergehenden Wasserstoff entzieht oder dem Chinon Wasserstoff im Ausscheidungszustande zuführt, aber nicht so viel, dass sich das farblose Hydrochinon bilden kann. In allen Fällen, wo das grüne entsteht, scheidet es sich krystallisirt ab, indem sich die Flüssigkeit momentan schwärzlichroth farbt, und dann auf einmal mit den prachtvollsten grünen, metallglänzenden Prismen erfüllt, die selbst bei kleinen Mengen nicht selten zolllang werden. Sind die auf einander wirkenden Flüssigkeiten zu verdünnt, so scheidet es sich nicht ab, es zersetzt sich dann und man bemerkt den Geruch des Chinons. Man filtrirt die Krystalle ab, wäscht sie aus und lässt sie an der Luft oder über Schwefelsäure trocknen.

Aus dem farblosen Hydrochinon entsteht es am leichtesten und sichersten, wenn man seine Lösung mit Eisenchlorid vermischt. Ferner, wenn man in diese Lösung Chlorgas leitet oder sie mit Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd oder chromsaurem Kali vermischt. Aus dem Silbersalze wird dabei Silber metallisch gefällt, aus dem chromsauren Salze grünes Chromoxyd abgeschieden. Es entsteht sogar, wenn man mit jener Lösung Platinschwamm oder Thierkohle benetzt und der Luft aussetzt.

Aus dem Chinon erhält man es, wenn man seine gesättigte Lösung mit schwefliger Säure vermischt, die man zur Bildung von grössern Krystallen auf einmal, jedoch nur in solcher Menge zusetzen muss, dass noch etwas Chinon unverändert bleibt, weil sonst die Wirkung weiter geht, bis zur Bildung des farblosen Hydrochinons. Die ameisensäurehaltige Chinonlösung, die man bei der Bereitung des Chinons erhält, verwendet man sehr zweckmässig zu dieser Darstellung des grünen Hydrochinons; das farblose ist damit weniger leicht zu bekommen.

Es bildet sich ferner, wenn man die Chinonlösung allmälig mit Zinnchlorür vermischt, oder wenn man Krystalle von schwefelsaurem

Digitized by Google

Eisenoxydul hineinlegt, oder wenn man, nachdem man sie mit Schwefelsäure schwach sauer und leitend gemacht hat, Zink hineinstellt oder den galvanischen Strom hindurch leitet.

Die merkwürdigste Bildungsweise des grünen Hydrochinons ist die durch wechselseitige Einwirkung des farblosen und des Chinons. Vermischt man die Lösungen beider, so vereinigen sie sich augenblicklich zu den grünen Krystallen, ohne Bildung eines andern Productes. Aehnlich wirkt Alloxantin, welches dabei in Alloxan umgewandelt wird.

Das grüne Hydrochinon ist dem Murexid sehr ähnlich, übertrifft es aber wohl noch an Glanz und Schönheit der Farbe. Die Krystalle sind stets sehr dünn, aber oft sehr lang. Bei starker Vergrösserung zeigen sich die feineren mit einer rothbraunen Farbe durchsichtig. Es hat einen stechenden Geschmack und einen schwachen Geruch nach Chinon. Es ist leicht schmelzbar zu einem braunen Liquidum und sublimirt sich dabei partiell in grünen Blättchen, zum Theil aber zersetzt es sich und entwickelt Chinon, welches sich in gelben Krystallen sublimirt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in heissem in bedeutender Menge und mit braunrother Farbe; beim Erkalten krystallisirt es wieder heraus. Kocht man aber diese Lösung, so wird es ganz zersetzt, es destillirt Chinon über und es bleibt eine dunkel rothbraune Flüssigkeit zurück, die als Hauptbestandtheil farbloses Hydrochinon enthält. Zugleich enthält sie aber noch, ohne Zweifel als secundäres Zersetzungsproduct, eine braune, theerartige Substanz, die sich theils beim Erkalten, theils beim Vermischen mit Wasser abscheidet und die mit derjenigen identisch zu sein scheint, die man in dem rohen Destillationsproducte von der Chinasäure findet. In Alkohol und Aether ist das grüne Hydrochinon mit gelber Farbe leicht löslich; beim Verdunsten bleibt es mit seinem grünen Metallglanze unverändert und krystallinisch zurück, was besonders auf weissem Porcellan eine sehr auffallende und schöne Erscheinung darbietet.

In Ammoniak löst es sich mit tief grüner Farbe, die aber an der Luft sogleich in eine dunkel rothbraune überzugehen anfängt. Beim Verdunsten bleibt dann eine braune, ganz amorphe Masse.

Von schwefliger Säure wird das grüne Hydrochinon leicht aufgelöst und in farbloses verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet es unter allen den Umständen, unter denen aus dem Chinon das farblose Hydrochinon gebildet werden kann. Hiervon machen nur Jod- und Tellur-Wasserstoff eine Ausnahme, die das Chinon unmittelbar in farbloses Hydrochinon überführen.

Die Analysen dieses Körpers gaben für seine Zusammensetzung die Formel $C_{28}\ H_{10}\ O_8$. Es ist also Chinon plus 2 Aequiv. Wasserstoff.

b) **Chlorhydrochinon.** Chinon, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wird sogleich grünlichschwarz und löst sich dann auf zu einer anfangs röthlichbraunen, nachher farblos werdenden Flüssigkeit. Es entwickelt sich hierbei kein Gas, man bemerkt kei-

Digitized by Go

nen besondern Geruch. Beim Verdunsten in gelinder Wärme bleibt eine farblose, strahlig krystallinische Masse zurück. Diese ist das Chlorhydrochinon. Es ist schwer, dasselbe vollkommen farblos zu erhalten.

Das Chlorhydrochinon bildet strahlig vereinigte Prismen, es riecht schwach, eigenthümlich und schmeckt süsslich und zugleich brennend. Es ist sehr leicht schmelzbar und erstarrt sehr krystallinisch. Etwas weiter erhitzt, verflüchtigt es sich und sublimirt sich in farblosen, glänzenden Blättern, jedoch stets unter partieller Zersezzung und Verkohlung, selbst in einem Strome von Kohlensäuregas. In Wasser, Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in letzterem so leicht, dass es schon in seinem Gase zerfliesst. Seine Lösung in Wasser, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, reducirt sogleich metallisches Silber; zugleich bemerkt man den Geruch des Chinons. Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung dunkel braunroth, wird dann milchig und setzt dunkelbraune Oeltropfen ab, die sich nach kurzer Zeit in schwarzgrüne Krystallprismen verwandeln. In kaustischem Ammoniak löst es sich mit tiefblauer Farbe, die jedoch sogleich in Grüngelb und zuletzt in Braunroth übergeht.

Die Analysen dieses Körpers gaben dafür die Formel C_{24} H_{10} O_8 Cl_2. Es ist also grünes Hydrochinon plus 2 Aeq. Chlor.

Es wurde bereits angeführt, dass eine analoge Verbindung mit Jod nicht hervorgebracht werden kann. Cyanwasserstoffsäure ist ohne Wirkung auf Chinon.

6) Sulfohydrochinon. Braunes Sulfohydrochinon entsteht, wenn man in eine gesättigte Lösung von Chinon in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoffgas leitet. Durch die ersten Blasen färbt sich die Flüssigkeit schön roth, dann tritt eine bräunliche Trübung ein, die bald bis zum starken, flockigen, rein braunen Niederschlag zunimmt. Man filtrirt ihn sogleich ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Durch weitere Einwirkung des Gases würde er in die folgende Verbindung überzugehen anfangen. — Trocknes Chinon wird durch trocknes Schwefelwasserstoffgas nicht verändert.

Es ist eine dunkelbraune, pulvrige, ganz amorphe Substanz, ohne Geschmack und Geruch. Es ist sehr leicht schmelzbar, es verbrennt unter Bildung von schwefliger Säure. In Alkohol ist es sehr leicht löslich mit einer tief gelbrothen Farbe; beim Verdunsten bleibt es amorph, glänzend und durchscheinend zurück.

Die Analysen führten zu der Formel C_{24} H_{11} O_7 S_4. Ist diese Zusammensetzung die richtige, so entsteht es dadurch, dass zu 1 Aeq. Chinon 4 Aeq. Schwefelwasserstoff hinzutreten und 1 Aeq. Wasserstoff mit 1 Aeq. Sauerstoff als Wasser ausgeschieden werden. Es ist so zusammengesetzt, als wäre es eine Verbindung von 3 Aeq. Schwefelwasserstoff mit einem Chinon, worin $^1/_8$ des Sauerstoffes durch Schwefel vertreten ist, $= C_{24}$ H_8 O_7 $S + 3$ HS.

Gelbes Sulfohydrochinon entsteht, wenn man das braune in Wasser suspendirt, dieses bis etwa 60° erhitzt und Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Es verwandelt sich dann rasch in ein un-

Digitized by Google

bestimmt blassgelbliches Pulver, indem die ganze Flüssigkeit das Ansehen von Schwefelmilch annimmt. Eine partielle Verwandlung beginnt selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, daher es so schwer ist, die braune Schwefelverbindung frei von der gelben zu erhalten. Leitet man das Gas in eine fast siedende Chinonlösung, so tritt im ersten Augenblicke eine braune Trübung ein, die dann rasch in die gelblichweisse übergeht, während sich zugleich ein Theil der hellen Schwefelverbindung in Gestalt einer bräunlichen, halb geschmolzenen, klebenden Masse absetzt.

Diese milchige Flüssigkeit lässt sich nicht filtriren, sie läuft milchig durch das Filter. Unter starker Vergrösserung sieht man, dass der gefällte Körper aus Kügelchen besteht, die in ungewöhnlich hohem Grade die sogenannte Molecular-Bewegung zeigen. Mischt man aber zu der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure, so gerinnt sie gleichsam und lässt sich nur vollkommen klar filtriren. Die Molecular-Bewegung hat nun ganz aufgehört und man sieht, dass die kleinen Theilchen sich nun gruppenweise an einander gelegt haben.

Die so dargestellte Schwefelverbindung ist nach dem Trocknen ein unbestimmt gelbliches Pulver, das an der Luft gewöhnlich einen Stich ins Graugrüne annimmt. Sie ist bei ungefähr 100° schmelzbar und erstarrt zu einer braunen, amorphen Masse. Beim Verbrennen riecht sie nach schwefliger Säure. In Alkohol, Aether und Essigsäure ist sie ohne Rückstand mit röthlich gelber Farbe löslich; beim Verdunsten bleibt sie amorph zurück. Auch in Wasser ist sie löslich, besonders in siedendem; beim Erkalten trübt sich diese Lösung milchig, indem sich der grösste Theil der Verbindung wieder abscheidet. Beim Verdunsten dieser Lösung erleidet sie aber bald eine Zersetzung, es scheidet sich ein grünlicher schwefelhaltiger Körper ab und man bekommt zuletzt farbloses Hydrochinon.

Aufgelöst in Wasser, ist dieser Körper ausgezeichnet durch die Eigenschaft sich mit einer Chinonlösung in das braune Sulfohydrochinon zu verwandeln, welches sich beim Vermischen der beiden Auflösungen in Gestalt eines voluminösen, flockigen Niederschlags von rein brauner Farbe abscheidet.

Das gelbe Sulfohydrochinon wird auch gebildet, wenn man Chinon mit gesättigtem farblosem Ammonium-Sulfhydrat übergiesst, womit es sich, unter Erhitzung, in eine gelbe Masse verwandelt, die sich in ausgekochtem siedendem Wasser mit tief rothgelber Farbe klar auflöst. Aus dieser Auflösung wird es durch Salzsäure als gelblichweisser flockiger Niederschlag gefällt. Es entsteht ferner, wenn man in grünes Hydrochinon, in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoffgas leitet.

Die Analysen führten zu der Formel: C_{24} H_{12} O_7 S_3. Es kann also betrachtet werden als eine Verbindung von 4 Aeq. Schwefelwasserstoff mit dem Chinon, worin $^1/_3$ Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist $= C_{24}$ H_8 O_7 $S + 4$ HS.

7) Chlorsulfochinon. Es giebt zwei Verbindungen dieser Art, die, ausser den Elementen des Chinons noch Schwefel und Chlor

Digitized by Google

enthalten. Das braune Chlorsulfochinon entsteht als brauner, flockiger Niederschlag, wenn man die Auflösung des gelben Sulfohydrochinons oder die Flüssigkeit, die nach seiner Fällung durch Schwefelwasserstoff übrig bleibt, mit Eisenchlorid vermischt, oder wenn man bis zu einem gewissen Grade Chlorgas hineinleitet. Nach dem Trocknen ist es ein hellbraunes Pulver, leicht schmelzbar und mit rothgelber Farbe löslich in Alkohol, nach dessen Verdunstung es amorph zurückbleibt.

Das orangerothe Chorsulfochinon sieht ganz wie gefälltes Schwefelantimon aus. Es entsteht aus dem vorigen, wenn man Chlorgas im Ueberschuss in die Flüssigkeit hineinleitet, wobei sich die braune Farbe des Niederschlags allmälig in eine orangerothe umändert, ohne dass es nachher durch überschüssiges Chlor eine weitere Veränderung erleidet. In Wasser ist es mit bräunlichgelber Farbe etwas löslich, die Lösung reagirt sauer, ohne Schwefelsäure zu enthalten. In Alkohol löst es sich mit gelber Farbe und bleibt amorph zurück. Beim Erhitzen schmilzt es und verkohlt sich unter Entwicklung eines starken Geruchs, der an den gewisser flüchtiger organischer Chlorverbindungen erinnert. Dieser Körper ist, wie die Analysen zu zeigen scheinen, $= C_{24} H_6 O_8 S_4 Cl$.

Es wurde bereits angeführt, dass Tellurwasserstoffgas mit Chinon keine ähnliche Verbindungen hervorbringt, sondern dass es dasselbe, unter Abscheidung von Tellur, in farbloses Hydrochinon verwandelt. Arsenik- und Phosphor-Wasserstoffgas sind ohne alle Wirkung auf Chinon. (*Göttinger gel. Anzeigen.* 1844. 117 *St.*)

Knop und Schnedermann über Mannit und Mannitschwefelsäure.

Die Verfasser, denen bei ihrer Arbeit die Resultate von Favre (Centralbl. 1844. S. 442) noch nicht bekannt sein konnten, arbeiteten mit einem Mannit, dessen Zusammensetzung (er war farblos u. mehrmals aus Alhohol umkrystallisirt) nach der Analyse mit dem von Liebig und dem von Favre untersuchten übereinstimmte. Die Analysen gaben nämlich 39,73 — 39,71 C und 7,71 — 7,64 H. Diess stimmt allerdings am besten mit $C_6 H_7 O_6$. Aber in Bezug auf die Mannitschwefelsäure weichen die Resultate der Verf. nicht unbeträchtlich von denen Favre's ab, und scheinen sich nur erklären zu lassen, wenn Mannit $= C_8 H_9 O_8$ ist, welche Formel 39,71 C u. 7,42 H erfordert.

Die Mannitschwefelsäure stellten die Verf. auch durch Auflösung des Mannits in concentr. Schwefelsäure dar, wobei sie ebenfalls weder Geruch noch Gasentwicklung bemerkten; aber sie sättigten die verdünnte klare Flüssigkeit umittelbar mit kohlens. Blei und isolirten die Säure aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff als eine saure, beim Concentriren leicht wieder in Mannit und Schwefelsäure

Digitized by Google

zerfallende Flüssigkeit. Von den Salzen lassen sich nur die mit stärkern Basen ohne Zersetzung in schwefelsaures Salz, Mannit und Schwefelsäure in fester Gestalt erhalten. Sie scheinen = 2 RO, 4 SO_3, C_8 H_7 O_6 zu sein; so dass bei Bildung der Säure 2 HO aus dem Mannit austreten.

Mannitschwefelsaures Kali erhält man, indem man die Lösung des Blei- oder Barytsalzes möglichst genau mit schwefelsaurem Kali ausfällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in sehr gelinder Wärme verdunstet und lässt dabei einen farblosen oder schwach gelblichen Syrup zurück, welcher nach wochenlangem Stehen bei 50 bis 60° zu einer gesprungenen, durchscheinenden, gummiähnlichen Masse austrocknet, die an der Luft rasch zerfliesst, sich in Wasser mit grösster Leichtigkeit auflöst und in Alkohol unlöslich ist. So dargestellt, reagirt das Salz nur schwach auf Schwefelsäure. Es hat folgende Zusammensetzung:

KaO	25,98	2	26,38
C	14,13	8	13,44
H	2,40	7	1,95
O		18	40,24
S	17,45	4	17,99

Mannitschwefelsaures Natron wird wie das Kalisalz erhalten, dem es in seinen Eigenschaften vollkommen gleicht. Nach dem Eintrocknen enthielt es ebenfalls eine Spur von Schwefelsäure. Die Analyse desselben gab folgendes Resultat:

NaO	18,70	18,98	2	19,19
C	14,48		8	14,75
H	2,47		14	2,14
O			18	44,17
S			4	19,75

Das mannitschwefelsaure Ammoniak ist dem Kali- und Natronsalz sehr ähnlich, lässt sich indess nicht ganz trocken darstellen, indem es sich beim Verdunsten zum grössten Theil zersetzt.

Mannitschwefelsauren Baryt erhält man, indem man die mit Wasser vermischte Auflösung von Mannit in Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt behandelt und filtrirt. Beim Verdampfen der Flüssigkeit in gelinder Wärme scheiden sich fortwährend geringe Mengen von schwefelsaurem Baryt ab. So weit verdunstet, bis sie anfängt, sich mit einer Haut zu überziehen, setzt sie beim Erkalten das Salz zum Theil in kleinen krystallinischen Körnern ab. Noch weiter eingetrocknet, erstarrt sie während des Erkaltens zu einer gallertähnlichen Masse, die durch etwas schwefelsauren Baryt getrübt ist, und die nach dem völligen Austrocknen in gelinder Wärme eine weisse, gesprungene Substanz bildet. In Alkohol ist dieses Salz unlöslich und wird dadurch aus seiner Lösung in Wasser, wenn man sie warm damit vermischt, beim Erkalten als weisses, undeutlich körnig krystallinisches Pulver gefällt. Es ist sehr leicht zersetzbar und bräunt

Digitized by Google

sich schon im Wasserbade unter schwacher Entwicklung von schwefliger Säure. Es hat folgende Zusammensetzung:

BaO	36,35	2	36,76
C	11,19	8	11,54
H	2,03	14	1,68
O		18	34,56
S	15,32	4	15,46

Mannitschwefelsaures Bleioxyd wurde wie das Barytsalz dargestellt. Verdampft man die Auflösung in gelinder Wärme, so scheidet sich fortwährend schwefelsaures Bleioxyd in geringer Menge daraus ab, und es bleibt eine terpenthinähnliche Masse zurück, die sich in der Wärme nicht weiter eintrocknen lasst, ohne sich gänzlich zu zersetzen. Vermischt man die etwas concentrirte Auflösung mit dem mehrfachen Volumen starken Alkohols, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus der sich das Salz nach und nach in klaren, ölartigen Tropfen absetzt. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet dieses ölartige Liquidum nach und nach zu einer gelblichen, durchaus amorphen Masse aus, die an der Luft feucht wird und in Wasser mit Zurücklassung von etwas schwefelsaurem Bleioxyd sich auflöst. Zusammensetzung:

PbO	44,38	2	45,85
C	9,48	8	9,88
H		14	1,44
O		18	29,60
S		4	13,23

Das Kupfer- und das Silbersalz der Mannitschwefelsäure sind ebenfalls leicht löslich in Wasser, zersetzen sich aber noch leichter als das Bleisalz und können deshalb nicht in fester Form rein erhalten werden. (*Göttinger gel. Anzeigen.* 1844. 109 *St.*)

Ueber Metapektinsäure, von Fromberg.

Folgendes dient zu Vervollständigung der bereits S. 107 dieses Jahrganges mitgetheilten Versuche des Verf. über Pektin.

Auf die früher angeführte Art wurde eine bestimmte Menge von Pektin bereitet, ausgewaschen, gesammelt und getrocknet. Der Ueberschuss der Rüben wurde aufs Neue mit einem Uebermaass von kohlensaurem Natron eine halbe Stunde lang gekocht. Die durchgeseihte, bräunliche Flüssigkeit wurde durch den Zusatz von Essigsäure durchaus nicht trübe. Nach der Uebersättigung mit Essigsäure entsteht durch essigsaures Bleioxyd ein gelblichbrauner, halb durchscheinender, geléeartiger Niederschlag. Nach wiederholtem und anhaltendem Abwaschen mit Wasser wurde dieser im Wasserbade getrocknet. Er enthielt jetzt 41,39 p. c. PbO und die organische Substanz darin 45,3 C u. 5,3 H.

Ein Theil des auf die früher beschriebene Weise durch Essigsäure abgeschiedenen Pektins wurde mit Wasser, worin kaustisches Natron im Ueberschuss vorhanden war, ¼ Stunde gekocht. Nach Uebersättigung mit Essigsäure entstand in der Flüssigkeit ein Niederschlag von Pektin. Ein anderer Theil gab, nach genauer Sättigung mittels Essigsäure, mit schwefelsaurem Kupfer einen hellgrünen flockigen, mit Chlorbaryum einen gelbweissen geléeartigen, mit Chlorcalcium einen mehr flockigen, gleichfalls gelbweissen, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen geléeartigen Niederschlag.

Nachdem es 24 Stunden mit noch grösserem Uebermaasse von kaustischem Natron in der Wärme behandelt war, entstand in der Auflösung durch Essigsäure kein Niederschlag mehr, doch die 4 genannten Reagentien hatten dieselbe Wirkung wie vorher. Als die Digestion noch 24 Stunden gedauert hatte, wurde die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang gekocht; es bildete sich nun auch durch die 3 erstgenannten Reagentien kein Niederschlag mehr, nur durch das Bleisalz wurde ein ziemlich flockiger, weniger geléeartiger Niederschlag bewirkt.

Eine neue Menge Pektin wurde 1 Stunde lang mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gekocht. Durch Zusatz von Essigsäure wurde noch eine Fällung hervorgebracht; das durch essigsaures Blei Gefällte war braun, halb geléeartig, im Aussehen verschieden von der Verbindung, deren Zusammensetzung angeführt ist.

Nach noch 7stündigem Kochen mit demselben Ueberschuss von kohlensaurem Natron wurde durch Essigsäure kein Niederschlag mehr in der Flüssigkeit gebildet. Durch die 4 andern Reagentien wurden Präcipitate erzeugt; das des Bleies war im Aussehen vollkommen gleich dem, von welchem oben die Zusammensetzung angegeben wurde. Das Waschwasser von diesem und von dem vorletzten Bleisalze war und blieb lange hellbraun gefärbt.

Eine dritte Menge Pektin gab, nach 16stündigem Kochen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron, mit Kalk-, Baryt- und Kupfersalzen noch einen Niedenschlag; dasselbe war noch der Fall als das Kochen noch 4 Stunden lang gedauert hatte und darauf noch eine 10stündige sehr warme Digestion gefolgt war. Der jetzt durch neutrales essigsaures Blei gebildete Niederschlag war halb durchscheinend, geléeartig, eben so wie der oben angeführte. Das letzte Salz enthielt 46,13 Pb O.

Ausserdem, dass hieraus folgt, dass die Sättigungsfähigkeit nicht sehr schnell zunimmt, sehen wir auch noch aus dem Mitgetheilten, dass, wenn die Flüssigkeit durch Essigsäure nicht mehr gefallt wird, dies kein Beweis ist von der Anwesenheit der von Frémy beschriebenen und so benannten (durch Kalksalze nicht fällbaren) Meta-Pektinsäure.

Ausserdem spricht Frémy früher von verschiedenen von ihm dargestellten pektinsauren Bleiverbindungen, mit Säuren, welche er alle zur Pektinsäure rechnet. In diesen Bleiverbindungen waren 30,5, 35 und 41,9 p. c. Bleioxyd enthalten. Er sagt freilich nicht ausdrück-

Digitized by Google

lich, dass durch eine Säure stets noch ein Niederschlag erzeugt worden wäre, aber dass diess seine Meinung war, folgt daraus, dass er später von dem Salze mit 46,7 p. c. Bleioxyd sagt, dass nun durch Säuren kein Niederschlag mehr entstände.

Da wir in der Flüssigkeit, in welcher schon früher durch Essigsäure kein Niederschlag mehr entstanden war, nach lange fortgesetzter Digestion mit verdünnten kaustischem Natron, durch Zusatz von Kalk-, Baryt- und Kupfersalzen keinen Niederschlag mehr sich bilden sahen, so haben wir hier sicherlich eine neue Modification des ersten Stoffes. In der Betrachtungsweise von Frémy, welcher das Pektin als einbasisch, die Pektinsäure als zweibasch annimmt nnd ferner auf der einen Stelle das Salz mit 46,7 p. c. Bleioxyd ein metapektinsaures, auf einer andern das mit 60,8 p. c., bereitet durch vorhergehende, einige Monate lang anhaltende Einwirkung von Kali, unter demselben Namen fünfbasisch nennt, — würde vielleicht die oben genannte Eigenschaft gegen die Kalksalze u. s. w. zum Kennzeichen dienen können für einen der beiden ihm noch fehlenden Zwischenstoffe.

Ferner scheint Frémy in seinem Berichte ein Berechnungsfehler entschlüpft zu sein. Er sagt nämlich, dass die grösste Menge Bleioxyd, welche durch die Pektinsäure bei anhaltendem Stehen aufgenommen werden kann, 24,6 p. c. ist, und dass, wenn er es noch lange Zeit mit Wasser gekocht hatte, durch essigsaures Blei ein Niederschlag entstand mit 49 p. c. Bleioxyd, d. i., wie er behauptet, gerade die Zusammensetzung einer zweibasischen Verbindung. Sein erstes einbasisches Salz bestand aber aus 75,4 Säure und 24,6 Oxyd, also muss ein zweibasisches 39,5 enthalten. Das von ihm zweibasisch genannte ist also in der That dreibasisch. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 182—186.)

Schweizer über Aethyl-Sulfocarbonat.

Direct vereinigt sich Schwefeläthyl nicht mit Schwefelkohlenstoff, hingegen bildet sich die Verbindung, wenn Kalium-Sulfocarbonat unter gewissen Verhältnissen mit Chloräthyl zusammengebracht wird.

Der Verf. bereitete sich zuerst eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in Weingeist (von 80 p. c.), indem er Kalihydrat in Weingeist löste, die Lösung in zwei Hälften theilte, die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff vollständig sättigte und mit der andern vermischte. Hierauf brachte er in die Lösung Schwefelkohlenstoff, welcher sogleich die Flüssigkeit rothbraun färbte, während sich das Kalium-Sulfocarbonat als eine dunkelrothe Flüssigkeit auf dem Boden absonderte. Nun leitete er Chloräthylgas hinein, welches durch Erhizzen von Alkohol mit Kochsalz in Salzsäure bereitet und durch Waschen mit Wasser gereinigt wurde, und liess hernach das Ganze in

Digitized by Google

einem gut verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln ein paar Tage lang stehen. Diese Operationen wurden mehrmals wiederholt. Bald schieden sich an den Wandungen und auf dem Boden des Gefässes Krystalle von Chlorkalium aus; in dem Maasse, wie diess geschah, verminderte sich die Quantität des Schwefelkohlenstoff-Schwefelkaliums, und als sich an der Stelle desselben fast blos Chlorkalium befand, wurde die Zersetzung als beendigt betrachtet.

Beim Vermischen mit Wasser sonderte sich auf dem Boden eine ölige Flüssigkeit ab, ein Gemenge der neuen Verbindung mit Schwefelkohlenstoff. Dieser ist sehr schwierig vollständig zu entfernen, indem die letzten Theile davon der Verbindung hartnäckig anhängen; nur unter bedeutendem Aufwande von Material erhielt S. letztere in vollkommen reinem Zustande.

Die Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit Wasser einer fractionirten Destillation mit Wasser unterworfen. Die zuletzt übergehenden Theile erwiesen sich durch die Analyse jedoch noch als ein Gemenge.

Um die kleinen Quantitäten von Schwefelkohlenstoff, die noch vorhanden waren, zu entfernen, wurden nun die letzten Portionen der Destillation mit einer wässrigen Lösung von Schwefelkalium in der Kälte geschüttelt. Die Lösung färbte sich roth, ein Zeichen, dass Schwefelkohlenstoff aufgenommen und Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium gebildet wurde. Durch Wiederholung dieser Operation konnte man zuletzt jede Spur von freiem Schwefelkohlenstoff entfernen. Dabei muss jede Erwärmung vermieden werden.

Das Aethyl-Sulfocarbonat ist schwerer als Wasser, in letzterem nur sehr wenig löslich, hingegen leicht löslich in Weingeist und Aether. Es besitzt eine gelbe Farbe, einen knoblauchartigen süsslichen Geruch und einen angenehmen stark süssen Geschmack, der an Anis erinnert. Beim Erhitzen färbt er sich dunkelroth, nimmt aber beim Erkalten die schön gelbe Farbe wieder an. Bei 160° fängt es an zu sieden, der Siedepunkt steigt aber fortwährend, wobei ohne Zweifel eine theilweise Zersetzung eintritt. Es verbrennt mit einer blauen Flamme.

Die Analyse gab:

C	35,65	5	35,99
H	6,57	10	6,00
S	58,13	3	58,01
	100,35		100,00

Versuche, Doppelverbindungen des Aethyl-Sulfocarbonats mit andern Schwefeläthyl-Verbindungen hervorzubringen, gaben ein negatives Resultat. Durch Erhitzen mit Schwefelkalium wird die Verbindung in der weingeistigen Lösung sehr schnell zersetzt, indem sich Kalium-Sulfocarbonat bildet und Schwefeläthyl abgeschieden wird. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 254—256.)

Digitized by Google

Analysen von Pflanzenmarksubstanzen, von Schaffner.

Das anfangs August gesammelte Mark des Hollunders, der Klette und der Sonnenblume wurde von Holz befreit, fein zerschnitten, mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpft und darauf noch mit scharfer Kalilauge behandelt und ausgewaschen, bis kein Rückhalt an stickstoffhaltiger Substanz mehr darin wahrzunehmen war. Die Marksubstanzen erschienen dann sehr zähe und schwach gelblich. Bei 100° getrocknet enthielten sie:

	Hollundermark.				Klettenwurzel.				Sonnenblume.	
C	43,68	44,02	29	43,87	45,60	45,30	19	46,06	44,90	44,59
H	6,47	6,33	25	16,26	6,08	6,18	15	5,98	6,60	6,65
O	49,85	49,66	25	49,97	48,32	48,52	15	48,96	48,50	48,86

Bei 150° erhielt man:

	Hollunder.	Klette.
C	47,80	48,10
H	6,00	5,95
O	46,20	45,95

Bei 210° endlich bräunte sich die Substanz, wurde zähe und enthielt dann:

	Hollunder.	Klette.		
C	51,09	51,39	11	51,44
H	5,59	5,40	7	5,39
O	43,32	43,31	7	43,17

Die Marksubstanzen enthalten also wie Holzfaser und Stärke H und O im Verhältniss des Wassers. Sie verhalten sich auch gegen concentrirte Kalilauge und Salpetersäure der Holzfaser analog. (*Ann. der Ch. u. Pharm. L. p.* 148—151.)

Ueber wachsartige Stoffe der Pflanzen, von Mulder.

Die durch Aether aus Vogelbeeren darstellbare wachsartige Substanz ist identisch mit jener, welche man bei Darstellung des Phloridzins aus Apfelbaumwurzelrinde als Nebenproduct erhielt. Beide schmelzen bei 83°, lösen sich gut in Aether, schwerer in Alkohol, gar nicht in Wasser; durch Chlor werden sie gebleicht, durch Alkalien nur theilweise verseift, daher sie offenbar Gemenge sind. Sie bestehen aus:

	Vogelbeeren.		Apfelbaumwurzelrinde.			
C	68,89	69,04	69,17	69,16	40	68,67
H	9,22	9,32	8,91	8,85	64	8,94
O					10	22,39

Wenn man aus $^2/_3$ von 5 Aeq. Amylum 2 Aeq. Wasser und 22 O austreten lässt, erhält man diesen Körper.

Lapis divinus. Die letzte preuss. Pharmakopöe hat in der alten Vorschrift zu *Lapis divinus* den Kupfervitriol durch Aerugo ersetzt. GRISELER bemerkt nun, dass es gar nicht möglich sei, gleiche Theile Salpeter, Alaun u. Grünspan zum wirklichen, völligen Fliessen zu bringen. Die erhaltne Masse löst sich auch in Wasser nur unter Abscheidung von Kupferoxyd und Thonerde auf. (*Arch. d. Pharm. XXXVIII. p.* 154.)

Balsam. Copaivae. Nach I. E. SIMON kommt jetzt ein Copaivabalsam vor, der mit 1/3 seines Gewichts Aetzammoniak geschüttelt nicht klar wird, aber doch jedenfalls ächt ist — vielleicht von jüngern Bäumen. Er verhält sich beim Kochen mit Wasser wie ächter Balsam, ist aber dünnflüssiger und enthält 20—25 p. c. Oel. Oel und Harz sind denen des ächten Balsams gleich, nur verbindet sich das Harz nicht mit Alkalien. (*Arch. d. Pharm. XXXVIII. p.* 156.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

☞ Anstellungsgesuch zweier Pharmaceuten. ☜

Zwei mit den empfehlendsten Zeugnissen versehene Pharmaceuten wünschen zu Neujahr 1845 anderweit placirt zu werden. Gefällige frankirte Offerten ertheilt schnell und kostenfrei das Comptoir von

Clemens Warnecke* in *Braunschweig.

So eben ist bei uns erschienen:

Ueber

die Zusammensetzung, Erkennung und Benutzung

der

Farben im Allgemeinen

und der

Giftfarben insbesondere,

wie über die

Vorsichtsmaassregeln beim Gebrauche der letzteren.

Von

Dr. *J. A. Stöckhardt,*

Professor an der königl. Gewerbschule in Chemnitz u. königl. sächs. Apothekenrevisor.

Zweiter vervollständigter Abdruck.

8. broch. Preis 1/2 Thlr.

Leipzig, August 1844.

Weidmann'sche Buchhandlung.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. Sept. 1844. № 40.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber Quellsäure und Quellsatzsäure und über die Bildung der Ackererde, von MULDER. — Ueber die Condensation des Stickstoffs durch die Ackererde und das Ernährungsvermögen des Bodens, von MULDER. — Ueber Handelssorten der Sassaparille, von JOBST.

KL. MITTH. Verfälschte *rad. Angelicae.* — Ockergelbes *Lycopodium.* — Basisch äpfels. Bleioxyd. — Zersetzung der Aepfelsäure durch Alkalien. — Neue Opiumverfälschung. — Verfälschtes kohlens. Natron. — Verunreinigung des Höllensteins. — *Empl. Litharg. simplex.* — Entfuselung des Weingeistes. — Aufbewahrung des Citronensaftes nach ZACHAU. — Crotonöl. — Blauer Urin.

Ueber Quellsäure und Quellsatzsäure und über die Bildung der Ackererde, von MULDER.

Der Verf. verwendete zu seiner Untersuchung (als Vervollständigung seiner frühern Versuche über Humussubstanzen) 3 Ackererden, eine schwarze Moorerde a, eine röthliche und sandige weniger fruchtbare Erde b, und eine braune und sandige Erde aus dem Diluvium c. Beim Trocknen verlor a 27,74, b 32,18, c 33,60 p. c. Aus den ungetrockneten Erden wurde durch Auskochen mit Wasser gelöst von a 0,424, von b 2,771, von c 1,540. Das in Wasser lösliche enthielt Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium, Chlorammonium, freie Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Quellsäure, Quellsatzsäure und Huminsäure an Kali, Natron, Kalk und Thonerde gebunden. Die durch Wasser erschöpften Erden wurden mit kohlensauren Natron kochend ausgezogen und aus der Lösung durch Schwefelsäure das Humin gefällt, man erhielt aus a 4,249, b 5,289, c 8,667. Die vom Humin befreiten Lösungen wurden durch Kali übersättigt, mit Essigsäure angesäuert und mit essigs. Kupfer gefällt. Das ausgewaschne und getrocknete quellsatzsaure Kupferoxyd betrug bei a 1,865, b 1,228, c 0,701. Aus dem Filtrate wurde durch vorsichtigen Zusatz von kohlens. Ammoniak das quellsaure Kupferoxyd gefällt; das durch Wiederauflösen in wenig Essigsäure und

Digitized by Google

Ausfällen mittels Alkohol, Auswaschen mit Alkohol unter Luftabschluss und Trocknen im Vacuo über Chlorcalcium gereinigte quellsaure Kupfer betrug bei a 0,774, b 1,901, c 1,260.

Das quellsatzsaure Kupferoxyd, wie es oben erhalten wurde, enthält noch etwas Kieselsäure und Phosphorsäure; es wurde im trocknen Luftstrome bei 140° getrocknet, wobei jedoch das Wasser nicht immer vollständig entfernt wird. Dieses Salz ist, abgesehen von jenen Verunreinigungen, ein Doppelsalz von Kupferoxyd und Ammoniak, da die Quellsatzsäure (in der Erde wahrscheinlich als quellsatzs. Kalk-Ammoniak enthalten) bei Behandlung mit kohlensaurem Natron keinesweges alles Ammoniak fahren lässt. Das Salz enthält 42,8 p. c. Kupferoxyd. Die mit dem Kupferoxyd verbundene Substanz enthält nach den Elementaranalysen:

C	51,89	51,46	50,83	48	51,66
H	3,75	3,79	4,16	21½	3,78
N	3,37		4,09	1½	3,74
O				29	40,82

$= C_{48} H_{12} O_{24} + 1\frac{1}{2} NH_3 + 5$ aq.

Doch ist diese Ammoniakverbindung keinesweges immer so zusammengesetzt; aus zwei Gartenerden erhielt der Verf. eine Kupferverbindung, deren organische Substanz bestand aus:

C	48,37	48,18	48	49,24
H	3,90	4,04	23½	3,94
N	1,11	1,48	½	1,19
O			31	45,63

$= C_{48} H_{12} O_{24} + \frac{1}{2} NH_3 + 10$ aq.

Auch die Humussäure giebt so verschiedene Ammoniakverbindungen. Hermann und Liebig halten diese für wirklich verschiedene Stoffe. Aber wenn man das Kupfer abscheidet und die zurückbleibende Säure mit Ammoniak sättigt, erhält man überall dieselbe Verbindung.

Die Quellsatzsäure entsteht auch künstlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanz und Holzkohle.

Die Nitrohuminsäure, deren Atomgewicht = 6658 und deren Zusammensetzung aus 55,1 C, 3,5 H, 2,9 N und 38,5 O der Formel $C_{48} H_{17} NO_{26}$ entspricht, ist offenbar nur quellsatzsaures Ammoniak $= C_{48} H_{12} O_{24} + NH_3 + 2$ aq. Die Nitrohuminsäure ist 4 basisch; Berzelius fand das Atomgewicht seiner stickstoffhaltigen Quellsatzsäure, welche auch nur eine Ammoniakverbindung ist = 1667,5, d. h. = ¼ von 6658. Das Bleisalz enthält 4 PbO und 1 NH_3, ist also fünfbasisch. Sättigt man Nitrohuminsäure (⅕ quellsatzs. Ammoniak) mit Ammoniak, so erhält man eine Verbindung, die bei 120° $= C_{48} H_{12} O_{24} + 3 NH_3 + 3$ aq. ist.

Auch die Nitrophloretinsäure von Stas ist nichts als ⅖ quellsatzsaures Ammoniak; ihre wahre Zusammensetzung ist nämlich nicht $C_{24} H_{10} NO_{12}$ (Stas), oder $C_{30} H_{12} NO_{18}$ (Liebig), sondern $C_{48} H_{12} O_{24} + 2 NH_3 + 2$ aq. (53,39 C, 3,63 H, 5,15 N,

Digitized by Google

37,83 O). Behandelt man Phlorrhizin mit Salpetersäure, so entsteht erst Phloretin und Traubenzucker, darauf aus letzterm Humussäure, wodurch die Flüssigkeit schwarz wird, und endlich aus Phloretin u. Humussäure das quellsatzsaure Ammoniak, wodurch die Flüssigkeit wieder braun wird.

Die reine Quellsatzsäure verschaffte sich der Verf., indem er Humussäure aus Zucker durch Salpetersäure in Nitrohuminsäure verwandelte, diese mit Kali kochte, verdampfte, den Rückstand in Wasser löste, mit Schwefelsäure übersättigte, mit etwas Alkohol versetzte, das schwefelsaure Kali abfiltrirte und das Filtrat durch essigsaures Kupfer fällte. Dieses bei 100° getrocknete Kupfersalz enthielt 24 p. c. Kupferoxyd (Atomgewicht 1548). Die organische Substanz darin enthielt keinen Stickstoff, 57,61 C, 3,09 H; die Formel C_{48} H_{13} O_{28} fordert 57,95 C, 2,56 H. Das Kupfersalz ist also wohl C_{48} H_{12} O_{24} + 4 Cu O + aq.

Die durch Schwefelwasserstoff daraus abgeschiedne und bei 140° getrocknete Quellsatzsäure enthielt 57,35 C, 3,36 H; C_{48} H_{12} O_{24} + 2 aq. fordert 56,94 C, 2,71 H. Ein dargestelltes Bleisalz endlich erwies sich als wasserfrei, denn die organische Substanz darin enthielt 59,06 C, 2,87 H und C_{48} H_{12} O_{24} fordert 59,00 C, 2,41 H.

Quellsäure. Das oben dargestellte quellsaure Kupferoyxd enthält ebenfalls noch Phosphorsäure. Es ist auch sehr schwer zu entwässern. Bei 140° getrocknet enthält es 74,12 p. c. Kupferoxyd und die organische Substanz darin:

C	44,98	24	45,59
H	5,50	17	5,27
N	3,88	1	4,41
O		18	44,73

Das Atomgewicht wäre also 4023,63. Berzelius fand 1345,9 $= \frac{4037,7}{3}$. Die sogenannte Quellsäure des Kupfersalzes ist aber ebenfalls eine Ammoniakverbindung = C_{24} H_{12} O_{16} + NH_3 + 2 aq.

Löst man das Kupfersalz nochmals in Essigsäure und fällt es durch Alkohol, so vermindert sich der Ammoniakgehalt beträchtlich. Die organische Substanz enthielt in einem Falle 45,77 C, 5,35 H, 1,94 N, was der Formel 2 (C_{24} H_{12} O_{16} + HO) + NH_4O entspricht; in einem zweiten war die Stickstoffmenge gar nicht zu beachten und die Substanz enthielt 46,87 C, 4,97 H. Die Formel C_{24} H_{12} O_{16} + 3 aq. fordert 46,78 C, 4,77 H.

Die Quellsäure ist also = C_{24} H_{12} O_{16}, 2 Aeq. Quellsäure + O_4 sind aber Quellsatzsäure + 12 HO.

Dass sich bei der Verwandlung des feuchten quells. Kupferoxyds in quellsatzsaures nur Wasser als Nebenproduct bildet, kann man sehr leicht unter einer mit Luft gefüllten und durch Quecksilber gesperrten Glocke bemerken. Das Luftvolumen nimmt ab. Bringt man dann

Digitized by Google

etwas Kali unter die Glocke, so tritt keine weitere Verminderung ein; das aus dem grasgrünen quellsauren Salze entstandene braune quellsatzsaure Salz braust mit Säuren nicht auf.

Bildung der Ackererde. Aus dem Mitgetheilten folgt, dass alle bis jetzt bekannten Bestandtheile der Ackererde, die Geïnsäure, Ulminsäure, Humussäure, Quellsäure u. Quellsatzsäure, sticksofffreie Körper sind u. mit Ammoniak oder anderen Basen verbunden werden können, damit auch zum Theil verbunden vorkommen. Es ist höchst wahrscheinlich, dass als eigenthümliche feste Zersetzungsproducte aller organischen Stoffe keine anderen in der Ackererde vorkommen. Der Ursprung dieser Substanzen ist nicht bei allen mit Sicherheit nachzuweisen. Die Quellsatzsäure kann und muss aus der Quellsäure entstehen, wahrscheinlich auch aus der Humussäure.

Auf welche Art die Quellsäure sich bildet, ist schwieriger nachzuweisen. Wir finden in derselben dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen, wie in der Cellulose, Stärke, im Gummi, Zucker vorhanden sind. Wenn bei der faulenden Zersetzung aus einer dieser Substanzen die Quellsäure in der Ackererde gebildet wird — und es ist dies wahrscheinlich —, so kann es blos durch Aufnahme von O und Abscheidung von HO geschehen.

In dem faulenden Holze finden wir vom Anfange des Faulens an Quellsäure, Quellsatzsäure und Ulminsäure. Die Quellsäure verschwindet, wenn man die faulenden Stoffe dem freien Luftzutritt aussetzt. Mit Basen verbunden, hat sie fast eine noch grössere Neigung, in Quellsatzsäure überzugehen. In den obersten Erdschichten kommt also keine Quellsäure vor, in den untersten kann sie sich erhalten.

Entsteht aus Cellulose Humussäure oder Humin, so werden zuerst Ulminsäure und Ulmin gebildet und diese durch den oxydirenden Einfluss der Luft in Huminsäure und Humin verändert. Bildet sich endlich Geïnsäure aus Huminsäure, so geschieht dies wiederum durch Oxydation.

Wird Cellulose in Ulminsäure verwandelt, so kann diess durch Aufnahme von O, Abscheidung von CO_2 und HO geschehen.

Nur sieben Stoffe kennen wir als feste Zersetzungsproducte der Cellulose, eines der Hauptbestandtheile im Pflanzenreiche; diese sind Ulmin, Humin und die dazu gehörigen Säuren, die Geïnsäure, Quellsäure und die Quellsatzsäure. Die Analyse ganz verschiedener Arten von Pflanzenerden hat nichts Anderes geliefert. Was aus dem sogenannten, die Cellulose incrustirenden Stoffe wird, ist nicht bekannt, eben so wenig was aus den Pflanzensäuren und Pflanzenbasen, aus den Harzen, Farbstoffen und vielen andern Körpern des Pflanzenreiches wird. Von den thierischen Substanzen ist es bekannt, wenigstens von allen Proteïnverbindungen, dass sie unter Aufnahme von Sauerstoff in Humisäure und Ammoniak verwandelt werden. Vom Leime ist dies nicht bekannt, aber ausgemacht ist es, dass Ammoniak aus demselben entstehen kann. Was aus den andern Elementen bei der faulenden Gährung wird, ist noch unbekannt.

Digitized by G

Nehmen wir nun die drei zuerst in dem Boden gebildeten und in demselben immer vorkommenden Substanzen, und denken wir sie uns aus der Cellulose gebildet, so haben wir;

Ulminsäure	C_{40}	H_{14}	O_{12}
Quellsäure	C_{24}	H_{12}	O_{16}
Quellsatzsäure	C_{48}	H_{12}	O_{24}
	C_{112}	H_{38}	O_{52}

Wenn diese drei Substanzen zu gleicher Zeit aus der Cellulose entstehen, so sehen wir, dass unter der Bildung von Kohlensäure 30 Aeq. Wasserstoff übrig bleiben:

5 Aeq. Cellulose	C_{120}	H_{105}	O_{105}
davon 8 Aeq. Kohlensäure	C_{8}		O_{16}
	C_{112}	H_{105}	O_{89}
Ulminsäure u. Quellsäure	C_{112}	H_{38}	O_{52}
		H_{67}	O_{37}
37 Aq.		H_{37}	O_{37}
		H_{30}	

Wir wissen nun, dass bei der faulenden Gährung Sauerstoff absorbirt wird und nicht eben viel Kohlensäure an dessen Stelle tritt; dieser Sauerstoff dient dazu, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden. Bei der Umwandlung von einfacher Cellulose in Ulminsäure sahen wir 8 Aeq. Kohlensäure frei werden. Zur Entwicklung dieser Kohlensäure ist keine Absorbirung von Sauerstoff nothwendig, eben so wenig wie bei der alkoholischen Gährung des Zuckers. Aber soll aus dem sogenannten incrustirenden Stoffe Ulminsäure gebildet werden, aus einem Stoffe, dessen Quantität weit ansehnlicher ist in den holzartigen Gewächsen als die der eigentlichen Cellulose, so geschieht die Entwicklung der Kohlensäure und die Absorbirung von Sauerstoff in einem noch unbekannten Verhältnisse. Wird die Ulminsäure vielleicht in Quellsäure verändert, so ist dazu Sauerstoff nothwendig, und wohl weit mehr, als Kohlensäure entwickelt wird. Auch hierbei bleibt wiederum Wasserstoff übrig. Mit einem Worte: bei der faulenden Gährung der indifferenten Pflanzenstoffe, der Cellulose, Stärke, des Gummis, Zuckers, und ihrer Umwandlung in Humin, Ulmin, Ulminsäure, Huminsäure, Quellsäure u. Quellsatzsäure, wird stets Wasserstoff frei, und noch viel mehr, wenn alle diese Stoffe bei fortwährender Zersetzung in Kohlensäure, unter Absorbirung von Sauerstoff, verändert werden.

Die Frage ist nun, ob aller Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbunden wird. Nach Liebig muss sie mit Ja beantwortet werden; nach ihm wird aller Wasserstoff und Kohlenstoff der Pflanzenstoffe durch den Sauerstoff der Luft zuletzt in Wasser u. Kohlensäure verwandelt.

Bei der faulenden Gährung muss man vor allen Dingen zwei Verhältnisse unterscheiden: vollkommener und unvollkommener Zutritt der Luft. Wenn das Erstere der Fall ist, so oxydiren sich der Kohlen-

Digitized by Google

stoff und der Wasserstoff der organischen Substanzen völlig zu Kohlensäure und Wasser, und enthält die Substanz Stickstoff, so wird dieser zu Salpetersäure oxydirt, nachdem sich zuerst Ammoniak gebildet hatte, wie dieses Liebig deutlich nachgewiesen hat. Beim unvollkommenen Zutritt des Sauerstoffs geht das Faulen ganz anders vor sich. Dann bilden sich zuerst die genannten Humin-, Ulmin-, Gein- und Quell-Stoffe. Der Kohlenstoff, der nicht Sauerstoff genug findet, um zu Kohlensäure zu werden, bildet Kohlenoxyd und mit dem Wasserstoffe Kohlenwasserstoffe; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoffe der organischen Substanzen nicht weiter als zu Ammoniak, und ist Schwefel und Phosphor vorhanden, zu Schwefel- und Phosphorwasserstoff.

In der Ackererde ist der Zutritt der Luft theils vollkommen, theils unvollkommen. Die obersten Lagen erleiden eine ganz andere Veränderung als die darunter gelegenen. In den erstern geht eine vollkommene Oxydation zu Kohlensäure, Wasser und Salpetersäure (nach vorangegangener Bildung von Ammoniak) vor sich. In den untern Schichten geht zum Theil auch die Oxydation vor sich, aber zum Theil bilden sich die Producte, welche im verschlossenen Raume aus organischen Substanzen entstehen. In den untern Lagen kann sich keine grosse Menge Kohlensäure erzeugen, kein Ammoniak sich zu Salpetersäure oxydiren. Die untern Lagen der Ackererde sind mit atmospärischer Luft vermengt, aber dieselbe erfrischt und erneuert sich nur sehr langsam. Der Sauerstoff derselben wird zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verbraucht. Der Stickstoff bleibt übrig.

Es ist bekannt, dass organische Körper mit Luft abgeschlossen und einer besimmten Temperatur ausgesetzt, im Allgemeinen weit schneller verfaulen und schimmeln, als wenn die Luft erneut werden kann. Derselbe Fall hat in der Ackerde statt. Durch Versuche von Hermann soll bewiesen sein, dass beim Faulen nicht nur Sauerstoff, sondern auch Stickstoff condensirt wird. Diese Versuche selbst sind zu wenig genau, um daraus etwas schliessen zu können; aber wir haben im Grossen bei der Salpeterbildung Erfahrungen genug, um zu der Ueberzeugung zu gelangen, dass Stickstoff aus der Luft condensirt werden und in Salpetensäure übergehen kann.

Fügen wir noch hinzu, dass bei der künstlichen Salpeterbildung zuerst Ammoniak gebildet wird, es sei aus den stickstoffhaltigen thierischen Stoffen allein, oder aus diesen und dem Stickstoffe der Luft und dem Wasserstoffe der faulenden Körper zusammen, und dass dieses Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser und Salpetersäure oxydirt wird, welches Liebig und Kuhlmann sehr warscheinlich gemacht haben, dann muss auch in der von der Ackererde eingeschlossenen Luft eine ähnliche Veränderung stattfinden. Der stets bei der Faulung frei werdende Wasserstoff findet in der Ackererde Luft vor, um Ammoniak zu bilden, welche später zu Salpetersäure und Wasser oxydirt wird. Alle porösen Mineralien enthalten Ammoniak, welches aus der Atmosphäre condensirt sein soll. Aber wenn wir betrachten, dass die in Kellern eingeschlossene Luft Salpetersäure bil-

Digitized by Google

det und diese Salpetersäure ein Oxydationsproduct des Ammoniaks ist, so wird das in porösen Körpern gefundene Ammoniak vielmehr ein Product der Verbindung des Stickstoffs der Luft sein, eben so wie in den Ceylon'schen Salpetergruben.

Ob in der Ackererde durch Oxydation des Ammoniaks eine Salpeterbildung stattfindet, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Aber wahrscheinlich ist eine solche Oxydation zu Salpetersäure in der Ackererde nicht. Es sind nämlich immer hinlänglich Kohlenstoff abscheidende Substanzen zugegen, welche sich des Sauerstoffs der Luft bemächtigen, um Kohlensäure zu bilden, und dadurch die Oxydation des Ammoniaks zu Wasser und Salpetersäure verhindern. Im Uebrigen sind die Umstände in der Ackererde der Salpeterbildung günstig; Kalk, Magnesia und Kali, drei Basen, welche bei der Nitrification eine so wichtige Rolle spielen, findet man auch in dieser vor.

Dass auf diese Weise Quellsatzsäure aus der Humussäure entstehen kann, ist aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die Humussäure wahrscheinlich. Die Humussäure und Salpetersäure bilden nämlich $^1/_5$ quellsatzsaures Ammoniak, Ameisenssäure und Oxalsäure, indem N und O_{44} aus den Elementen der Salpetersäure aufgenommen werden. Eine eigentliche Nitrification kann also in der Ackererde nicht stattfinden, da, so wie aus dem mit Humussäure verbundenen Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft Salpetersäure gebildet wird, diese augenblicklich aus dem humussauren Ammoniak quellsatzsaures Ammoniak bildet, während zugleich anstatt der Ameisen- und Oxalsäure unter diesen Umständen Kohlensäure entsteht.

Eine höhere Oxydation der Quellsatzsäure verändert diese in Quellsäure. Berzelius sah unter dem Einflusse der Salpetersäure die Quellsatzsäure sich in Quellsäure umwandeln. Bei der fortdauernden Einwirkung also des Sauerstoffes der Luft in einem verschlossenen Raume, bei der Gegenwart von faulenden Stoffen, ist es wahrscheinlich, dass das zur Salpeterbildung geneigte Ammoniak seinen Sauerstoff an die Quellsatzsäure abgiebt, um Quellsäure und Kohlensäure zu bilden.

Dass die Holzkohle, worin Pflanzen wachsen können, auf gleiche Weise auch Ammoniak aus Wasser und aus der abgeschlossenen Luft bilden könne, und dass hierdurch Quellsatzsäure und Quellsäure entstehen können, ist nach den Versuchen von Berzelius, welcher aus Salpetersäure und Holzkohle quellsatzsaures Ammoniak bereitet hat, sehr wahrscheinlich. Durch den Einfluss der Vegetation muss diese Veränderung befördert werden. Eine kleine Quantität Ammoniak, aus organischen Substanzen herrührend, aus den von den keimenden Pflanzen abgefallenen Cotyledonen, kann diesen Process zuert einleiten, und darauf derselbe durch die eingeschlossene feuchte atmosphärische Luft fortgesetzt werden. Hieraus lassen sich die 2 p. c. Humusextract erklären, welche Büchner in der Holzkohle fand, die Lucas ein Jahr hindurch zum Pflanzenbau benutzt hatte. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 321—344.)

Digitized by Google

Ueber die Condensation des Stickstoffs durch die Ackererde u. das Ernährungsvermögen des Bodens, von Mulder.

Mulder kann nicht zugeben, dass man mit Liebig allen Stickstoffgehalt des ungedüngten Bodens aus dem Ammoniakgehalt der Atmosphäre herleiten könne. Gesetzt auch, was nicht bewiesen sei, es enthielte 1 *M.* Regenwasser ¼ Gran Ammoniak, so wird dieser Gehalt doch immer nur im Anfange eines Regens stattfinden können, während das später niederfallende Wasser wenig oder gar kein Ammoniak mehr enthält. In seinen Untersuchungen über die Bestandtheile der Ackererde ist der Verf. auf eine ganz andere Art gekommen, wie sich der Stickstoffgehalt des Bodens ableiten lässt. Man vergleiche darüber die vorige Abhandlung des Verfassers. Es ergiebt sich daraus, dass wahrscheinlich zuerst Ammoniak, aus diesem Salpetersäure, aus dieser aber unter dem Einflusse freien Wasserstoffs bei Bildung der Humussubstanzen wieder Ammoniak gebildet wird, der mit der Humussäure in Verbindung bleibt. Die Möglichkeit einer Condensation des freien Stickstoffs der Atmosphäre zu Ammoniak ergiebt sich aus folgenden Versuchen:

Bringt man reine frische Eisenfeile in eine Flasche, befeuchtet sie mit ein wenig Wasser und hängt ein rothes Lakmuspapier hinein, so wird in der verschlossenen Flasche das rothe Lakmuspapier nach einigen Tagen blau.

In eine gläserne verschliessbare Flasche wurde am 10. Mai frisch ausgeglühtes Pulver von Holzkohle mit reinem Wasser heiss hineingebracht, so dass ⅞ der Flasche mit atmosphärischer Luft angefüllt blieben. Am 1. August wurde die Holzkohle untersucht. Sie wurde mit reiner Kalilauge destillirt und gab bemerkbare Spuren von Ammoniak in dem Destillat. Das Wasser, womit die Kohle ausgewaschen wurde, blieb vollkommen farblos.

Humussäure aus Zucker wurde mit ein wenig Wasser befeuchtet (beide frei von Ammoniak) und 6 Monate lang in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Die Substanz entwickelte darauf, mit Alkali übergossen, eine beträchliche Menge von Ammoniak.

Auf dieselbe Weise wurde gut ausgeglühte Kohle den 10. Mai in eine gläserne Stöpselflasche heiss hineingebracht, dieselbe mit Kartoffelstärke und Wasser angefeuchtet und am 1. August das Ganze untersucht. Es hatte eine Gasentwicklung statt, denn beim Anrühren des Stöpsels wurde dieser aus dem Halse herausgeworfen. Das Gemenge hatte sehr deutlich den Geruch nach Käse. Ein Theil davon, mit Kali destillirt, gab reichliche Zeichen von Ammoniak in dem Destillate, weit mehr als die Kohle für sich allein. Mit Wasser abgewaschen, lief die Flüssigkeit farblos durchs Filter.

Arabisches Gummi, auf dieselbe Weise mit Kohle gemengt, gab dasselbe Resultat; eben so reiner Rohrzucker und reiner Milchzucker. Die Menge des aus dem letztern entwickelten Ammoniaks war ansehnlich.

Digitized by Google

Den 10. Mai wurde eine Auflösung von reinem Milchzucker in reinem Wasser in eine gläsernen Stöpselflasche gethan, so dass $^7/_8$ der Flasche mit atmosphärischer Luft gefüllt blieben. Ein ähnlicher Versuch wurde mit reinem Rohrzucker vorgenommen. Nach wenigen Tagen zeigten sich die beiden Schimmelpflanzen, die besonders beim Milchzucker sich schnell vermehrten. Am 1. August wurden dieselben aus der Auflösung herausgenommen und der trocknen Destillation unterworfen und das Destillat auf Ammoniak untersucht. Es enthielt eine beträchtliche Menge davon.

Da nun die Umstände, worin die Ackererde sich befindet, völlig dieselben sind, wie die, denen bei diesen Versuchen die Kohle (und Humussäure) ausgesetzt war, so findet wirklich in der Ackererde eine unaufhörliche Ammoniakbildung aus dem Stickstoff der Atmosphäre statt.

Die Form der Schimmelpflanzen aus Milchzucker — aus Rohrzucker bilden sich nicht viele — schliesst sich an die von *Mycoderma vini* an; dies Pflanzen sollen andern wieder Platz machen, und wird der Versuch lange genug fortgesetzt, so soll eine Generation auf die andere folgen. Die Organisation bei Pflanzen der einfachsten Art besteht in der Bildung von Cellulose auf der einen und von Protein auf der andern Seite. Diese beiden Stoffe sind für die Bildung der einfachsten Zellenpflanzen unentbehrlich. Mit Essigsäure ausgezogen, liefert die Pflanze des Milchzuckers eine Flüssigkeit, in welcher man mittels Cyaneisenkalium deutlich Protein nachweisen hann. Die Auflösung des Milchzuckers war bei diesem Versuche völlig klar geblieben, und in dieser klaren Auflösung bildeten sich die Pflanzen in grosser Menge; Gase wurden nicht dabei entwickelt. Die Cellulose entsteht also aus dem Milchzucker nothwendig durch blosse Ausscheidung von Wasser.

Die Entstehung des mit der Cellulose verbundenen Proteïns lässt sich nicht mit Klarheit nachweisen.

Diese Versuche sind auf die einfachste Art sehr zu vervielfältigen. Alle Pflanzensäuren und viele sogenannte indifferente Stoffe liefern Schimmelpflanzen in grösserer oder geringerer Menge.

Vor Allem verdient die Stärke in dieser Hinsicht Aufmerksamkeit. Stärke von *Arrow root*, in reinem Wasser in einer verschlossenen Flasche mit Luft aufbewahrt, wird sehr bald trübe und undurchscheinend und bildet einen weissen Niederschlag. Schimmel sah M. während $2^1/_2$ Monaten nicht oben entstehen, aber in Menge in der Masse selbst, und darauf auch auf der Oberfläche. Nach De Saussure entsteht aus Stärke, welche an der Luft oder in verschlossenen Flaschen mit etwas Luft aufbewahrt wird, nach einigen Monaten ein Gemenge von Zucker, Gummi u. s. w. und, was hier besonders bemerkenswerth ist, eine Substanz, die er *Ligneux amylacé* nennt. Diess *Ligneux amylacé* ist Cellulose, mit ein wenig Protein verbunden, eine Schimmelpflanze. De Saussure fand 4,4 bis zu 10,53 p. c. in der angewandten Stärke. Eben so wurden in einer verschlossenen Flasche aus Kartoffelmehl, reinem Wasser und reiner atmosphärischer Luft während 2 Monaten *Ligneux amylacé* oder

Digitized by Google

Schimmelpflanzen erhalten, welche sehr starke Spuren von Ammoniak lieferten.

Der Einfluss von andern Körpern auf die Condensation des Stickstoffs zu Ammoniak in dem Boden ist von grosser Bedeutung. Der Wasserstoff in *statu nascenti*, welcher aus den zersetzten organischen Substanzen frei wird, bindet den Stickstoff der Atmosphäre eben so, wie Eisenfeile und Wasser mit dem Stickstoff der Atmosphäre Ammoniak bilden.

In gläserne Gefässe wurde Pulver von Holzkohle mit $^1/_{100}$ Holzasche gethan. In das eine Gefäss wurde Ulminsäure, aus Zucker bereitet, hineingebracht; beide einer ammoniakfreien Atmosphäre ausgesetzt; in das erstere wurden braune, in das andere weisse Bohnen gebracht und mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser das Ganze angefeuchtet und feucht gehalten.

Die Entwicklung und das Wachsthum der Pflanzen war in beiden Gefässen ausserordentlich verschieden. Die Pflanzen, welche in der Ulminsäure sich befanden, vegetirten kräftig, die andern blieben sehr zurück. Nach 24 Tagen wurden sie herausgenommen, die Wurzeln mit Wasser gut von der Kohle befreit, darauf getrocknet und gewogen. Die zurückbleibende Kohle und die mit Humusäure vermengte Kohle gaben, mit Kali destillirt, eine beträchtliche Menge Ammoniak in dem Destillat.

Drei weisse Bohnen, bei 100° getrocknet, wogen 1,465; drei braune Bohnen 1,277; drei Pflanzen der braunen Bohnen, welche in Kohle allein und Asche gewachsen waren, wogen, bei 100° getrocknet, 1,772; drei von den weissen Bohnen in Kohle, Asche und Ulminsäure 4,167.

Hierdurch ist also — wir kommen gleich darauf zurück — das Ernährungsvermögen der Ulminsäure für die Pflanzen bewiesen. Die drei weissen und die drei braunen Bohnen wurden fein gerieben und eben so die Pflanzen von beiden. Der Aschengehalt war, wie folgt:

0,488 weisse Bohnen, bei 100° getrocknet, gaben 0,023 Asche.
0,633 der Pflanzen aus weissen Bohnen 0,053.
0,403 der braunen Bohnen 0,015.
0,605 der Pflanzen der letztern 0,055.

Der Stickstoffgehalt dagegen:

	Weisse Bohnen.	Stickstoff.	Braune Bohnen.	Stickstoff.
Bohnen	1,465	50 CbC.	1,277	27 CbC.
Pflanzen	4,167	160 CbC.	1,772	54 CbC.

Drei weisse Bohnen also hatten, indem sie in Kohle und Ulminsäure und Asche zu Pflanzen wurden, mehr als die dreifache Menge Stickstoff aufgenommen. Drei braune Bohnen in Kohle gerade die doppelte Menge.

Es ist eine schwierige Sache, zu untersuchen, ob die organischen Bestandtheile des Bodens als solche von den Pflanzen aufgenommen werden. Diese Schwierigkeit liegt hauptsächlich darin, dass man den Pflanzen, welche man der Untersuchung unterwirft, nicht gut dieselbe

Digitized by Google

Quantität Nahrung darbieten kann, und man bei einer zu grossen oder zu kleinen Quantität nicht vergleichbare Resultate erhält.

In einem unbewohnten, keinen Ausdünstungen ausgesetzten Gemache wurden neben einander einige Gläser gestellt, von gleicher Grösse, in die ersten 5 gut ausgewaschener grober Sand gethan, in alle folgenden ein Gemenge desselben Sandes mit 1 p. c. gewöhnlicher Holzasche, und, ausser bei der zweiten 5 Zahl, 5 p. c. eines Gemenges von verschiedenen Bestandtheilen des Bodens oder von Stoffen, welche zu untersuchen von Interesse war. Die Substanzen wurden mit reinem destillirtem Wasser angefeuchtet und feucht gehalten.

In jede Fünfzahl wurden gebracht: 1. Braune kleine Bohnen. 2. Weisse Bohnen. 3. Grüne Erbsen. 4. Gerste. 5. Hafer.

Nach einem Monate, von dem 16. Mai bis zu dem 16. Juni, wurde das Folgende als Resultat der Entwicklung der genannten Samen beobachtet.

1) Sand und Regenwasser.

Die Samen sehr sparsam aufgekommen, die Pflanzen kaum eine Hand breit hoch aufgewachsen; fast alle verwelkt.

2) Sand, Asche und Regenwasser.

1. Nicht aufgekommen; 2. sehr sparsam; 3. ziemlich gut entwickelt; 4. sehr kümmerlich; 5. etwas besser, aber doch nur schwach.

3) Sand, Asche, Ulminsäure aus Zucker und destillirtes Wasser.

1. kümmerlich; 2. ziemlich gut; 3. sehr gut; 4. nicht aufgekommen; 5. sehr gut.

4) Sand, Asche, quellsatzsaures Ammoniak aus Zucker und destillirtes Wasser.

Keine von allen gediehen, ausser 5., und dieser auch nur sehr schlecht.

5) Sand, Asche, humussaures Ammoniak aus Gartenerde (ammoniakalisches Humus-Extract) und destillirtes Wasser.

Nicht aufgekommen.

6) Sand, Asche, Humussäure aus Gartenerde und destillirtes Wasser.

1. Sehr schön aufgewachsen; 2. nicht aufgekommen; 3. unvollkommen entwickelt; 4. nicht aufgekommen; 5. ziemlich gut entwickelt.

7) Sand, Asche, wässeriges Humusextract und destillirtes Wasser.

1., 2., 3. und 5. nicht aufgekommen; 4. unvollkommen.

8) Sand, Asche, ulminsaures Ammoniak aus Zucker und destillirtes Wasser.

1., 2., 3. und 5. sehr schön entwickelt; 4. unvollkommen.

9) Sand, Asche, humussaures Ammoniak aus Torf und destillirtes Wasser.

1., 2., 3. und 5. sehr schön entwickelt; 4. nicht aufgekommen.

Digitized by Google

10) Gewöhnliche Erde und destillirtes Wasser.
Vollkommen gleich dem Resultate des letztern Versuches.

11) Ausgeglühte, zu einem groben Pulver gestossene Holzkohle, Asche und destillirtes Wasser.
Alle aufgekommen, aber weit weniger entwickelt als in den drei letzten Versuchen.

Wenn wir die Resultate dieser Versuche übersehen und von den Stoffen absehen, welche, es mag sein aus welcher Ursache es will, der Aufkeimung schädlich waren (Versuch 4 und 5), so scheint es: a) dass Regenwasser und atmosphärische Luft den Pflanzen nicht genügende Nahrung darbieten können; die unorganischen Stoffe fehlen; b) das Regenwasser, Asche und atmosphärische Luft ebenfalls nicht genügend sind; c) dass das wässrige Humusextract zu wenig organische Substanz enthält, um den Pflanzen zu geben, was sie bedürfen; d) dass Ulminsäure aus Zucker wirklich dem Pflanzenwuchse zuträglich ist, obgleich sie keinen Stickstoff enthält; e) dass die Humussäure aus Gartenerde dem Pflanzenwuchse recht zuträglich ist; f) dass die Ammoniakverbindung dieser letztern, so wie der Säure aus dem Torfe, eine üppige Entwicklung der Pflanzen bewirken; g) dass endlich Holzkohle und Asche nicht so gut die Pflanzen gedeihen lassen als die Ackererde oder die in e) und f) genannten Substanzen. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p:* 344—354.)

Ueber Handelssorten der Sassaparille, von Jobst.

In einem Schreiben von Wackenroder äussert sich der bekannte Herr Verf. über diesen Gegenstand folgendermaassen:

Ausser den gewöhnlichen Sorten von Tampico, synonym mit Mexicanischer und Veracruz, nur dass die Erste gewöhnlich etwas besser genährt zu sein pflegt, Honduras, fast synonym mit Caracas, Lissaboner oder Para oder Brasil, habe ich von den weniger gefragten als Lima, die fast aus nichts als Splint und Epidermis besteht, und von der Jamaica, welche die Engländer einzig gebrauchen und sie allen Andern vorziehen, weil sie sehr feinfasrig ist und sie die Fasern für wirksamer halten, als die Ranken, gegenwärtig so gut wie keinen Vorrath.

Unter der Tampico kommen manchmal Büschel von lebhaft hellbrauner Farbe, von der Dicke eines Schwanenkiels und dicker vor, welche, was sonst bei dieser Sorte nicht der Fall ist, sehr markig sind, ebenso finden sich oftmals unter der Honduras ganz eigenthümliche Ranken von der nämlichen Dicke, aber verschiedener äusserer Farbe, sehr farinös, glatt und rund, welches letztere bei der Tampico nicht der Fall ist, da diese Sorte eine Menge Längsfurchen hat.

Eben so verschiedenartig kommt die Lissaboner in Handel. Davon giebt es sehr dünne fasrige, dann besser genährte und wieder

Digitized by Google

sehr stark mit einem mehligen Kreis umgebene runde glatte Ranken, wenig gefurcht, theils mit schwarzbrauner, theils röthlichbrauner Epidermis.

Man kann annehmen, dass in Frankreich meistens die aus Mexico (Veracruz oder Tampico) verbraucht wird. In England die Jamaica. In Italien die Brasil oder Para, im Handel Lissaboner genannt. In Deutschlad, wo eigentlich erst seit 20 Jahren die Sassaparille sich grössern Eingang verschafft hat, gebraucht man bald diese, bald jene Sorte, am wenigsten wird aber die Tampico- oder Veracruz-Sorte bei uns begehrt.

Vor 1½ Jahren habe ich mich auf einer Reise nach Italien über diesen Artikel genauer zu informiren gesucht und erhoben, dass Italien dasjenige Land ist, von dem man mit aller Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass dort die Sassaparille am frühesten in Gebrauch gekommen ist; wo man die scrupulöseste Auswahl macht, und für die dicksten, runden, bestgenährten Ranken der brasilianischen Sorte Preise, beinahe bis zu 4 Thlr. bezahlt, die theils in langen Bündeln von einigen Pfunden, am häufigsten aber mit einem Messer länglich flach geschnitten werden. Es sind besondere Leute da, die das Sortiren und Schneiden besorgen, so dass der innere Gehalt der Wurzel ganz à jour vorliegt. In Italien und im ganzen Orient ist die Sassaparille das allgemeinste Mittel, und man versicherte mich, dass viele 100 Centner jährlich nach der Türkei, Griechenland, Aegypten und tief hinein bis nach Persien versendet würden, woraus ich den Schluss ziehen zu dürfen glaube, dass die runden bestgenährten Ranken, die beim Aufschneiden ein weisses Mark zeigen, als die beste und vorzüglichste angesehen werden darf; denn wenn solche Ranken statt weiss und mehlartig, innen gelblich sind, wie wir sie unter den gewöhnlichen Sorten meistens finden, wird sie in Italien schon für sehr gering gehalten, während die italienischen Sortirer auch von Honduras und Carracas, die beide identisch sind, die bestgenährten u. weiss im Schnitte seienden aussuchen, die mithin unter den Species keinen Unterschied machen.

Die mexicanische, Tampico- oder Veracruz-Sassaparille sah ich selbst in Bordeaux in grossen Quantitäten ankommen, die aber nackt, d. h. nicht emballirt, sondern nur in Packen mit Stricken umwunden, ins Schiff gelegt waren, und mitunter vom Seewasser havarirt wurden und gelitten hatten. Unter dieser mexicanischen Sorte finden sich daher grosse Partien verdorbenes und gehaltloses Zeug, und es scheint im Lande selbst keine Sorgfalt darauf verwendet zu werden, während Honduras und Carracas in Thierhäuten verpackt vorkommen, im Durchschnitt aber doch so, dass in einem Suron von 100 Pfund oft nicht über 10 Pfd. sich finden, die der Italiener unter *primo fiore* einreihen würde, indem der übrige Theil häufig in sehr dünnen nicht markigen Ranken mit Wurzelknollen besteht und fraudulös verpackt ist. Im Innern der Büschel sind häufig Steine und Erde, so dass es ein fataler Handel mit diesem Artikel ist, wenn man ihn in seinem

Digitized by Google

natürlichen, so sehr in Qualität verschieden fallenden Zustande verkaufen will.

Auch habe ich auf Seeplätzen schon häufig Schiffe aus Para ankommen sehen, wo die Sassaparille mit *Gum. elastic.* und Baumwolle in den untern Räumen zusammen lag, und wo die Sassaparille Feuchtigkeit angezogen hatte und vom Wurm befallen war. Um sie gegen dieses Uebel zu schützen, pflegen die Italiener diejenige, die sie in kleine Bündel packen, vorher mit Schwefel etwas einzuräuchern. Die brasilianische Sassaparille kommt in Bündeln von 10, 15—30 Pfd., mit Reifen fest umwunden, aus dem Erzeuzungslande zu uns. (*Arch. d. Pharm. XXXVIII. p.* 167—170.)

Kleinere Mittheilungen.

Verfälschte *rad. Angelicae.* Hartung-Schwarzkopf erhielt eine Sendung Angelikawurzel, die aus einer mit grosser Geschicklichkeit in zopfartige Bündel gedrehten *rad. Levistici*, nebst wenig *rad. Imperatoriae* bestand. Geruch und Farbe und Structur des Querschnitts lassen die Wurzeln leicht unterscheiden. (*Arch. d. Pharm. XXXVIII. p.* 297.)

Ockergelbes *Lycopodium.* Zuweilen kommt ein *Lycopodium* von ockergelber Farbe vor, welches unter dem Mikroskop als ein wahres Lycopodium erscheint, da es aus Sporen besteht. Es ist diese ockergelbe Sorte nach Preuss von *Lycop. complanatum* gesammelt, welches nach Arosenius viel weinsaure Thonerde enthalten soll. Unter allen möglichen Verfälschungen des Lycopodiums ist wohl die mit Blüthenstaub von Nadelholz u. s. w. die am besten u. sichersten ausführbare, aber doch auch durch das Mikroskop sofort erkennbare. (*Arch. d. Pharm. XXXVIII. p.* 298.)

Basisch äpfels. Bleioxd scheint in der That nicht zu existiren. Rieckher zersetzte saures äpfels. Ammoniak mit Bleiessig; der Niederschlag enthielt 56,33 PbO, 12,2 C, 2,05 H, war also das neutrale Salz + 3 aq. Bei 100° gab es sein Wasser ab, verlor aber bei 220° noch 1 Aeq. und ging in fumars. Bleioxyd über, denn es enthielt nun 69,3 PbO, 14,9 C, 1,16 H. (*Arch. der Pharm. XXXIX. p.* 23—26.)

Zersetzung der Aepfelsäure durch Alkalien. Erhitzt man nach Rieckher Aepfelsäure oder ein äpfelsaures Salz mit Kalihydrat im Ueberschuss, so entweichen viel Wasserdämpfe; die wenig gefärbte geschmolzne Masse wird beim Erkalten hart. Die Untersuchung weist darin leicht Essigsäure und Oxalsäure, aber keine Ameisensäure nach. Wendet man beim Versuche sauren äpfelsauren Kalk an, so bleibt gerade alle Oxalsäure an Kalk gebunden. 3 At. Aepfelsäure können sich in der That in 2 At. Essigsäure und 2 At. Oxalsäure zerlegen. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 26.)

eue Opiumverfälschung. Ap. Bock zu Linnich hat kürzlich in er Opium (über Triest bezogen) eine plattgeschlagene Bleikugel als be- ie Gewichtsvermehrung gefunden. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 177.)

Digitized by

Verfälschtes kohlens. Natron. Bekanntlich ist alles käufliche krystallis. kohlens. Natron, in der Regel aus Glaubersalz dargestellt, mit schwefels. Natron, Chlornatrium, zuweilen auch Schwefelnatrium, unterschwefligs. Natron u. s. w. verunreinigt. In der Regel halten sich die Verunreinigungen in den Gränzen von 4—10 p. c. — GRISELER fand aber, dass ein von einem Stettiner Hause bezogenes sehr billiges sogenanntes kohlens. Natron gar kein kohlensaures Natron enthielt, sondern nur eisenhaltiges Glaubersalz war. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 12—18.)

Verunreinigung des Höllensteins. Aus chemischen Fabriken bezieht man in der Regel den Höllenstein sehr rein und weiss. Indess ist WACKENRODER doch kürzlich ein, auf dem Bruche weniger schön strahlig-krystallinisches Product vorgekommen, welches 3½ p. c. schwefelsaures Silber enthielt. — Jene Massen, die wohl auch vorkommen, welche fast nur ein durch unmittelbare Auflösung von Münzen in Scheidewasser und Abdampfung dargestelltes Gemenge von Kupferoxyd und Chlorsilber sind, werden aus eigentlichen chemischen Fabriken nicht kommen. Unbegreiflich aber ist es, wie sie in unserer Zeit selbst von Apothekern gekauft werden können. (*Arch. der Pharm. XXXIX. p.* 28—30.)

Empl. Litharg. simplex. ZACHAU macht darauf aufmerksam, dass der hier und da vorkommende Gebrauch, einen Theil des Baumöls bei Bereitung des Bleipflasters durch Schweinefett zu ersetzen, auch darum verwerflich sei, weil das Pflaster, wenn auch weisser, aber doch viel weniger klebend werde. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 31.)

Entfuselung des Weingeistes gelingt nach ZACHAU am besten folgendermaassen: Ein Oxhoft starkfuseligen Weingeistes wird nebst einem Quart Seifensiederlauge in die Blase gethan, darauf ein durchlöcherter kupfernen Cylinder mit 8 Pfund gröblich zerstossener, durch das Speciessieb geriebener Holzkohle, und der Helm aufgesetzt, die Fugen lutirt und destillirt. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 31.)

Aufbewahrung des Citronensaftes nach ZACHAU. Den frisch gepressten Saft lässt man in einem Steintopfe zwei bis drei Tage an einem kühlen Orte stehen, filtrirt ihn dann durch einen wollenen Spitzbeutel, und füllt ihn auf gläserne Dreiviertel- oder Maassflaschen. Weil durch das nachherige Erhitzen die Flüssigkeit in den Flaschen steigt, so muss in jeder Flasche wenigstens drei Finger breit Raum bleiben. Darauf wird in einen hinlänglich grossen Kessel ein durchlöcherter Holzboden gelegt, und auf diesen werden, nachdem Wasser in den Kessel getragen worden, die Flaschen so gestellt, dass sie sich nicht berühren. Der hölzerne Boden muss durchlöchert sein, weil er sonst beim Aufwallen des Wassers gehoben werden würde. Das Wasser im Kessel muss mit der Flüssigkeit in den Flaschen gleich hoch stehen. Wenn alle diese Vorsichtsmaassregeln beobachtet sind, wird das Wasser ins Kochen gebracht und darin eine Viertelstunde lang erhalten; zuletzt werden die noch warmen Flaschen mit trocknen Korken gut verschlossen und verpicht, und an einem kühlen Orte der Saft aufbewahrt. Auf diese Weise kann dieser Jahre lang aufbewahrt werden. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 32.)

Crotonöl. STÜMCKE empfiehlt den Apothekern angelegentlich, das Crotonöl selbst durch Auspressen der käuflichen *grana Tiglii* zu bereiten. Er er-

Digitized by Google

hielt aus 16 Unzen Samen durch zweimaliges kaltes Auspressen 3 Unzen 2 Drachmen Oel. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 40.)

Blauer Urin. Du Menil hat den Urin eines Schleimfieberkranken untersucht, der beim Filtriren ein dunkelblaues Pigment auf dem Filter liess. Das Pigment war in Wasser nicht, aber in Weingeist mit veilchenblauer Farbe löslich, wurde von Chlorwasser gebleicht, von Salpetersäure im Sieden entfärbt, von Schwefelsäure und Phosphorsäure nicht verändert; durch Eisenchlorid veränderte sich die Lösung nicht, aber mit Bleiessig oder beim Schütteln mit Bleioxydhydrat gab sie eine pfirsichblüthrothe Verbindung. (*Arch. d. Ph. XXXIX. p.* 48.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Kaufgesuch einer Apotheke.

Ein zahlungsfähiger Apotheker beabsichtigt den Ankauf einer sicher und gut rentirenden Apotheke. Gegen Zusicherung strengster Verschwiegenheit erbittet sich Anfragen franco das Comptoir von

Clemens Warnecke in ***Braunschweig.***

Im Verlage von **Friedrich Vieweg und Sohn** in **Braunschweig** ist so eben erschienen:

Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.

Für Anfänger bearbeitet von Dr. C. R. Fresenius. Mit einem Vorworte vom Prof. Dr. Justus Liebig.

Dritte vermehrte u. verbesserte Auflage.

Mit Holzstichen. gr. 8. fein Velinp. geh. 1⅓ Thlr.

Von diesem, für den praktischen chemischen Unterricht, in den Laboratorien wie für die Pharmaceuten, hochwichtigen Werke ist abermals eine neue Auflage nöthig geworden. Ueber den Werth und die Bedeutung desselben spricht sich das Vorwort des Herrn Prof. Liebig aus; seine Einführung in die meisten und angesehensten Laboratorien, sowie die rasche Folge der Auflagen, bieten die Belege dafür.

Bei **C. F. Winter,** akademische Verlagshandlung in **Heidelberg,** ist so eben erschienen:

Chemische Briefe

von

Dr. Justus Liebig.

8. eleg. cart. Preis 1 Thlr. 15 Sgr., 2 Fl. 40 Kr. rhein., oder 2 Fl. 15 Kr. C.-M

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

25. Sept. 1844. № 41.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchung der Platinrückstände von der Petersburger Platinfabrikation, von CLAUS. — Einige Beobachtungen über die Platinmetalle, von CLAUS. — Ueber Chlorsolanin und Bromsolanin, von H. BAUMANN. — Ueber den Gerbstoffgehalt verschiedener Rinden, von FR. MÜLLER. — Ueber Verfälschungen roher Droguen, von Dr. HOLL.

KL. MITTH. Prüfung eines Opiums. — *Extract. Chinae frigide paratum.* — *Tinctura Rhei aquosa.* — Reaction der Borsäure. — *Extractum antiphthisicum.* — Analyse des Mineralwassers von Lauchstädt bei Halle. — *Sirop antigoutteux du* Dr. BOUBÉE *à Auch.* — ROCHE's *herbal embrocation for the hooping-cough.* — Speri Pulver. — Xanthicoxyd im Guano. — Die grösste künstliche Kälte.

Untersuchung der Platinrückstände von der Petersburger Platinfabrikation, von CLAUS.

Die reicheren platinhaltigen Proben wurden auf folgende Weise behandelt: Feingepulverter Rückstand wurde mit seinem gleichen Gewichte Kochsalz innigst gemengt und in einer Thonröhre bei schwacher Glühhitze mit Chlor behandelt. Es entwickelte sich hierbei sehr viel Osmiumsäure, welche mittels einer Glasröhre in Pottaschelösung geleitet wurde. Aus dieser Lösung wurde, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, das Osmium durch Schwefelhydrogen als Schwefelosmium gefällt. Die mit Chlor behandelte und darauf mit Wasser ausgezogene Masse des Platinrückstandes gab eine concentrirte, fast undurchsichtige, braune, ins Purpurrothe spielende Flüssigkeit, während ein grosser Theil des Rückstandes unaufgeschlossen blieb. Die Lösung wurde nun mit Salpetersäure stark angesäuert, Chlorkaliumlösung hinzugethan und dann bis zu einem geringen Volumen eingeengt. Hierbei fielen Kalium, Platinchlorid und Kalium-Iridiumchlorid krystallinisch heraus, gemengt mit geringen Antheilen Kalium-Rhodiumchlorid, während der grösste Theil des letztern Salzes in Lösung blieb. Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Lösung wurde nun das Rhodium mit Zink gefällt. Bevor man jedoch die Fällung beginnt, muss man die Flüssigkeit, welche viel Eisenchlorid enthält und daher gelb-

Digitized by Google

roth gefärbt ist, prüfen, ob das meiste Iridium entfernt ist. Zu diesem Behufe wird die Flüssigkeit mit feingepulverter Kreide neutralisirt, wobei alles Eisen als Oxyd gefällt wird, das Rhodium aber gelöst bleibt. Hat die Flüssigkeit nun eine schön rosenrothe, ins Violette spielende Farbe, so ist nur sehr wenig Iridium zurückgeblieben; ist sie jedoch noch rothgelb, so enthält sie noch Iridium und muss daher noch weiter abgeraucht werden, bis sie bei obiger Probe die rosenrothe Farbe zeigt. Nun fällt man mit Zink oder Eisen, ohne das Eisenchlorid zuvor mit Kreide entfernt zu haben. Das gefällte Rhodium digerirt man anfangs mit starker Salpetersäure, hierauf, nach dem Auswaschen, mit Salzsäure. In diesem Zustande ist das Rhodium nicht ganz rein, es enthält noch geringe Beimengungen von Iridium, Osmium und Paladium. Um es rein zu erhalten, mischt man es mit seinem doppelten Gewichte Kochsalz und erhitzt es in einer Glas- oder Porcellanröhre bis zum schwachen Glühen, indem man feuchtes Chlorgas darüber leitet. Die geglühte Substanz löst man in Wasser, thut etwas Königswasser hinzu, raucht sie fast zur Trockne ab, zerreibt die Masse zu einem feinen Brei und laugt mit Weingeist von 90 p. c. Alkoholgehalte aus. Der Weingeist löst die übrigen Doppelchloride auf, während Natrium-Rhodiumchlorid als ein rosenrothes Pulver zurückbleibt. Dieses Salz ist aber nicht absolut unlöslich im Alkohol, sondern ein Theil geht in die Lösung, um so mehr, je grösser die Menge der andern löslichen Chloride war. Aus diesem Salze lassen sich nun leicht das Metall und die übrigen Verbindungen des Rhodiums darstellen.

Der früher erwähnte krystallinische Niederschlag des Kalium-, Platin- und Iridiumchlorids wurde getrocknet, mit einem ihm gleichen Gewichte kohlensauren Natrons vermischt und schwach geglüht. Die geglühte Masse laugte man mit Wasser aus und behandelte den unlöslichen metallischen Rückstand in der Siedehitze bis zur völligen Erschöpfung mit Königswasser. Platin wurde gelöst und Iridium blieb als Iridiumsesquioxydul zurück. Die Platinlösung enthält jedoch noch namhafte Mengen von Iridium und Rhodium, und gab, mit Chlorammonium gefällt, einen rothen unreinen Platinsalmiak. Zur Trennung des Platins von diesen Beimengungen giebt es zwei gleich gute Methoden. Die eine besteht darin, dass man die Lösung des unreinen Platins in einer Porcellanschale bis zur Trockne abraucht und einige Zeit hindurch im Sandbade bei 180° C. bis 200° C. erhitzt. Man löst nun eine kleine Probe von dem Salze in Wasser auf; hat die Lösung die gelbe Farbe des reinen Platinchlorids und giebt sie mit Salmiak einen reinen hellgelben Niederschlag, so ist die Operation beendigt und man löst alles Salz in Wasser und fällt durch Salmiak; war jedoch die Lösung noch braunroth gefärbt, so muss die Erhitzung so lange fortgesetzt werden, bis jene angegebene Eigenschaft der Lösung eintritt. Bei der Fällung einer solchen Lösung wird blos das Platin niedergeschlagen, während Iridium und Rhodium gelöst bleiben. Diese Methode beruht auf dem Umstand, dass das Chlorid des Iridiums schon bei geringer Erwärmung, besonders bei Gegenwart des

Digitized by Google

Platinchlorids, in Chlorür übergeht, in welchem Zustande es mit dem Chlorammonium ein sehr leicht lösliches Doppelsalz bildet, während das Platinchlorid eine weit stärkere Hitze erfordert, um in Chlorür überzugehen. Das Rhodiumchlorid wird bei dieser Erhitzung zum Theil in ein basisches unlösliches Salz verwandelt, theils zu Metall reducirt, und der unbedeutende Antheil unzersetzten Rhodiumchlorids bleibt in der Lösung.

Ein anderes Verfahren, das Platin aus der iridiumhaltigen Lösung als reines Ammonium-Platinchlorid zu fällen, besteht darin, dass man zu derselben Schwefelsäure thut (auf drei Theile gelöstes Platin einen Theil Säure) und bis zur Trockne abraucht, hierauf die gelbbraune Masse in Wasser löst, filtrirt und mit Salmiak fällt. Auch hierbei erhält man einen schönen hellgelben Platinsalmiak als Niederschlag. Die Schwefelsäure wirkt hier vorzugsweise auf das Iridiumchlorid; es wird unter Entwicklung von Salzsäure schwefelsaures Iridiumoxyd gebildet, während nur wenig Platinchlorid zersetzt wird. Aus dem schwefelsauren Iridiumsalze wird durch Salmiak kein Ammoniumiridiumchlorid gefällt.

Bei Gelegenheit der Reinigung des Platins wurde auch Döbereiner's Methode anzuwenden versucht, und zwar bei der Lösung des durch Chlor aufgeschlossenen Platinrückstandes. Für diesen Fall ist jenes Verfahren nicht anwendbar, weil bei dem bedeutenden Gehalte der Lösung an andern Metallen, namentlich an Eisen, das meiste Platin durch Kalkmilch gefällt wird, so dass nur wenig in der Lösung zurückbleibt. Es ist eine von Döbereiner nicht beobachtete Thatsache, dass durch den Kalk mit den Oxyden der andern Metalle zugleich ein Antheil Platin als Oxyd gefällt wird, selbst dann, wenn die Platinlösung von der Kalkmilch noch nicht vollkommen gesättigt worden und noch stark sauer ist, und wenn die Operation auch in einem ganz finstern Raume vorgenommen wird. Die Menge des gefällten Metalloxyds steigt mit der Menge der andern, durch Kalk fällbaren Platinoxyde, namentlich des Eisenoxyds. Eine andere Thatsache ist die, dass die übrigen Platinmetalle: Iridium, Rhodium, Osmium und Palladium, keinesweges vom Kalke vollständig gefällt werden; die Fällung ist nur partiell und es bleibt ein bedeutender Antheil derselben in der Lösung; dessen ungeachtet gewinnt man aus einer mit Kalkmilch behandelten Platinlösung durchs Fällen mit Chlorammonium ein schönes, reines Ammonium-Platinchlorid. Dieser Umstand beruht auf dem Verhalten des Iridiumchlorids, welches aus seiner Lösung nicht durch Chlorammonium gefällt wird, wenn es zuvor mit einem Alkali bis zur basischen Reaction behandelt worden war *).

*) Die Beobachtung, dass das Platin bei der Behandlung der Lösung mit Kalkmilch zum Theil als Oxyd gefällt werde, ist schon von den Beamten, welche sich mit der Darstellung des Platins beschäftigen, gemacht worden. Man hat nämlich in St. Petersburg angefangen, das Platin nach Döbereiner's Vorschlag durch Kalkmilch zu reinigen. Die Platinlösung wird mit Kalkbrei so

Zur Gewinnung der geringen Menge Palladiums, welche die Rückstände enthalten, bedient man sich des Auskochens derselben mit Wasser; diese Auskochung unternimmt man vor der Behandlung und Aufschliessung mit Chlor. Die Lösung raucht man bis zu einem geringen Volumen ab und lässt sie erkalten; hierbei krystallisirt Kalium-Platinchlorid und etwas Gips; darauf fällt man die Lösung mit Salmiak, und nach Absonderung des Niederschlages präcipitirt man aus der nun übrigen Lauge das Palladium mit Cyanquecksilber.

Enthält der Platinrückstand so wenig Platin, dass die Gewinnung dieses Metalles keinen Vortheil darbietet, so bedient sich C. des borsauren Natrons, um das Rhodium von dem Iridium zu trennen.

Platinchloridlösung und borsaures Natron wirken nur wenig auf einander, erst beim Abrauchen färbt sich die Platinlösung dunkelbraungrün.

Natrium-Rhodiumchlorid, mit Boraxlösung vermischt, erleidet anfangs keine Veränderung, es entfärbt sich jedoch nach einiger Zeit die Lösung, wird gelb und trübe, und es setzt sich nach mehreren Tagen ein reichlicher hellgelber Niederschlag ab, der Rhodiumoxydhydrat ist. Die Fällung erfolgt sehr leicht und in kurzer Zeit beim Erhitzen der Flüssigkeit; es bleibt jedoch ein Antheil Rhodium gelöst.

Natrium-Iridiumchloridlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt, die Flüssigkeit entfärbt sich bedeutend und nimmt eine grünlich-hellbraune Farbe an. Erwärmt man jedoch die Lösung, so wird sie trübe, dunkelgrau, schwarz und zuletzt indigoblau, indem sich ein blaues Iridiumoxyd absondert, während noch viel Iridium gelöst bleibt. Dieses Oxyd ist dem durch Alkalium gefällten Iridiumoxyde ganz gleich.

Kalium-Osmiumchlorid wird durch Boraxlösung bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht gefällt, beim schwachen Erwärmen fällt jedoch alles Osmium als schwarzblaues Osmiumoxyd heraus.

Palladiumchlorür wird von Boraxlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit schmutzig gelber Farbe als Palladiumoxydulhydrat gefällt; es bleibt jedoch ein bedeutender Theil Palladium in der Lösung.

Es kann demnach der Borax zur Trennung des Rhodiums vom Iridium benutzt werden, obgleich diese Trennung nicht absolut und für die Analyse nicht anwendbar ist. Es wird die Lösung des aufgeschlossenen Platinrückstandes mit einer concentrirten Boraxlösung

---

lange vermischt, bis eine Probe mit Salmiak ein reines Platinsalmiak giebt. Hierbei ist die Flüssigkeit immer stark sauer. Hierauf filtrirt man die Lösung, raucht sie bis zur Trockne ab und glüht die Masse bis zur Reduction in einem Platintiegel. Man laugt nun mit Wasser das Chlorcalcium aus und bearbeitet das Platinpulver auf die gewöhnliche Weise. Der durch den Kalk erhaltene Niederschlag der Platinlösung wird noch feucht mit etwas concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei Erwärmung und Auflösung der gefällten Oxyde erfolgt. Aus dieser mit Wasser verdünnten Lösung gewinnt man durch Fällung mit Salmiak noch bedeutende Quantitäten Platinsalmiak.

vermischt und 2 Tage stehen gelassen. Die Lösung trübt sich allmälig, und es sammelt sich ein voluminöser schleimiger Niederschlag von dunkelbrauner Farbe, welcher aus borsaurem Eisenoxyd, Rhodiumoxyd und geringen Antheilen von Iridium- und Osmiumoxyd besteht. Obgleich die reinen Chloride dieser beiden letztern Metalle bei gewöhnlicher Temperatur durch Borax nicht gefällt werden, so schlägt sich doch etwas von diesen Oxyden mit nieder, wenn sie mit Lösungen anderer Metalle gemischt sind, welche von borsaurem Natron gefällt werden. Die Flüssigkeit hat sich bedeutend entfärbt und eine gelbgrüne Farbe angenommen. Man sammelt den Niederschlag auf ein Filter, süsst ihn gut aus, löst ihn noch feucht in Königswasser und raucht zur Trockne ab, wobei alles Osmium als Osmiumsäure entweicht. Das rückständige Salz löst man in Wasser, thut eine gehörige Menge Kochsalz hinzu (auf 1 Theil des Chlorids 1½ Theile Salz) und dampft abermals zur Trockne ab. Die trockne Masse zerreibt man zum feinsten Pulver und digerirt sie mit Weingeist von 0,83 spec. Gew. — Hierbei bleibt Natrium-Rhodiumchlorid zurück, während Eisen- und Iridiumchlorid gelöst werden. Auf diese Weise erhält man ein reines Salz, das mit Aetzkali und Boraxlösung ein schönes citronengelbes Oxydhydrat giebt, während geringe Beimengungen von Iridium und Osmium immer ein missfarbiges, grünlichbräunliches Oxyd liefern, ein ähnliches wie das, welches in den meisten chemischen Lehrbüchern angeführt wird.

Die durch Boraxlösung gefällte Lösung des Platinrückstandes enthält nun noch Iridium, etwas Platin und Spuren von Osmium. Um das Iridium daraus zu gewinnen, kann man auf verschiedene Weise verfahren. Entweder dampft man die Flüssigkeit bis zur Trockne ab, glüht das Salz sehr stark, zieht die Masse mit Wasser aus und behandelt den metallischen Rückstand mit Königswasser, wobei etwas Platin und Palladium gelöst werden und Iridium zurückbleibt; oder man säuert mit Salzsäure an und fällt durch Zink oder Eisen; hierbei gelingt es aber nie, alles Iridium zu fällen, eben so wenig kann man es mit Salmiak fällen, denn auch hier bleibt eine bedeutende Menge gelöst, selbst dann, wenn man es mit Königswasser höher oxydirt oder vielmehr auf eine höhere Chlorstufe gebracht hat *). Auch kann man sich aus der mit Borax gefällten Lösung ein schön blaugefärbtes Iridiumoxyd darstellen, wenn man dieselbe in Porcellanschalen bei gelinder Wärme einengt. Der Niederschlag muss sehr sorgfältig ausgesüsst werden. Die von ihm abgegossene Flüssigkeit enthält noch viel Iridium, das man gewinnen kann, wenn man dieselbe bis zur Trockne abraucht, glüht, und die Masse erst mit Wasser, dann mit Salpetersäure auslaugt. (*Journ. f. prakt. Ch. XXXII. p.* 479—488.)

*) Bei Behandlung des Iridiumchlorids mit Alkalien und Borax scheint ein Theil desselben in Chlorür verwandelt zu werden.

Digitized by Google

Einige Beobachtungen über die Platinmetalle, von Claus.

Bei Gelegenheit der mitgetheilten Untersuchung der Platinrückstände hat der Verf. ausser der leichten Reducirbarkeit des dunkelbraunen Iridiumchlorids in gelbgrünes Chlorür und ausser der mehr oder minder vollständigen Fällbarkeit der Platinmetalle aus ihren Doppelchlorverbindungen durch Kalkmilch (Platin am wenigsten, Rhodium am stärksten, aber doch noch nicht vollkommen) noch folgende interessante Beobachtungen gemacht:

Es ist bekannt, dass das Ammonium-Platinchlorid sich beim Erwärmen in Ammoniak auflöst; diese Verbindung ist aber nicht untersucht. Uebergiesst man Ammonium-Platinchlorid mit Aetzammoniakflüssigkeit, so löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig auf; bringt man aber die Flüssigkeit zum Sieden, so entsteht plötzlich eine vollkommene Lösung, welche eine grünlichgelbe Farbe hat. Diese giebt beim Abdampfen regenerirten Platinsalmiak und ein Gemenge von hellgelben und weissen Salzen, welche Platin enthalten und leicht löslich sind. Vermischt man jedoch diese Lösung, bevor man sie abdampft, mit vielem Weingeiste von 0,83 spec. Gew., so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher abgesondert, mit Weingeist ausgesüsst und getrocknet, ein weisses, etwas gelblich gefärbtes Salz giebt, das höchst schwerlöslich in Wasser ist und sich bis zu 180° C. erhitzen lässt, ohne zersetzt zu werden. Es enthält viel Ammoniak und besteht wahrscheinlich aus Platinchlorid und Platinoxydammoniak. Es enthält in 100 Theilen 58,45 Platin und 15,85 Chlor. — Thut man zu der Lösung des Ammoniumplatinchlorids in Aetzammoniakflüssigkeit verdünnte Säuren, als Schwefel-, Phosphor-, Bor-, Oxal- und Weinsäure hinzu, so entstehen schwerlösliche Verbindungen von weisser oder gelblicher Farbe. Salpetersäure giebt ein weisses krystallinisches Salz, Salzsäure anfangs einen weisslichen Niederschlag, der jedoch bald die Farbe des Platinsalmiaks annimmt. Diese Verbindungen sind Salze, welche den von Gross entdeckten ähnlich zu sein scheinen; sie werden nämlich nur wenig von Schwefelwasserstoff afficirt, und erst nach längerer Zeit der Einwirkung färben sie sich orangenroth. Bei einem bedeutenden Gehalte an Ammoniak wird doch nichts davon entwickelt, wenn man sie mit Aetzkali erhitzt; nur beim anfangenden Glühen entweicht eine grosse Menge Ammoniakgas. Diese Verbindungen unterscheiden sich aber von den Gros'schen Salzen durch ihre Zusammensetzung; sie enthalten nämlich mehr Platin und weniger Chlor als jene, während der Gehalt an Ammoniak und der Säure jenen Salzen sehr nahe kommt. 100 Theile des schwefelsauren Salzes enthalten 49 Platin, 9,35 Chlor und 10,15 Schwefelsäure.

Ammonium- und Kalium-Iridium-Chlorid zeigen ein ganz merkwürdiges Verhalten; dampft man nämlich die Lösung dieser Salze in siedendem Wasser bis zu einem geringen Volumen ein, so färbt sich die Lösung, unter Abscheidung von Krystallen jener Salze, intensiv chromgrün, und man erhält, wenn man die Lösung von den Krystal-

Digitized by Google

len vorsichtig abgiesst und weiter bis zur Trockne abraucht, ein nicht krystallisirbares Salz von schmutzig grauschwarzer Farbe, das sich sehr leicht in Wasser mit chromgrüner Farbe auflöst und, mit Salpetersäure übergossen, in die rothbraunen Chloride übergeht.

Löst man Natrium-Iridium-Chlorid in wenig Wasser und thut eine concentrirte Aetzkalilösung hinzu, so erfolgt eine Trübung und Absonderung eines fleischrothen Niederschlags, der grosse Aehnlichkeit mit dem Niederschlage hat, welcher in einer Palladiumchloridlösung durch Ammoniak entsteht. Er scheint eine Verbindung von Kalium-Iridiumchlorür mit Iridiumoxydkali zu sein. Er lässt sich nicht mit Wasser auswaschen, sondern zerfällt dabei in eine gelbgrüne Lösung und in ein grauweisses Präcipitat. Bei seiner Darstellung muss man daher das auf dem Filter gesammelte Präcipitat durch Drücken zwischen mehrfach zusammengelegem Seihepapier von der Lauge zu befreien suchen und zuletzt mit Weingeist auswaschen. Die von dem Präcipitate abfiltrirte Flüssigkeit zeigt einen Dichroismus, beim auffallenden Lichte erscheint sie chromgrün, beim durchfallenden schwach purpurfarben. Erhitzt man sie, so wird sie dunkelgrün und lässt zuletzt blaues Iridiumoxyd herausfallen. Vermischt man sie jedoch vor dem Abdampfen mit Alkohol, so erhält man einen weissen Niederschlag, der, mit Weingeist gut ausgesüsst und getrocknet, ein weissgrünlichgraues Salz darstellt, das sich mit gelblicher Farbe in Wasser löst.

Das durch Borax aus der Iridiumlösung gefällte Iridiumoxyd ist in seiner Zusammensetzung dem blauen Oxyde gleich, das durch Kali und Ammoniak erhalten werden kann. Es hängt ihm stets etwas Borax an, so wie jenem Kali und Ammoniak. Es ist nicht, wie man bisher geglaubt hat, eine Oxydationsstufe, welche in der Mitte zwischen Oxydul und Sesquioxydul liegt, sondern höchst wahrscheinlich das bisher noch nicht dargestellte Oxyd = Ir. O_2, denn mehrere Analysen dieses schwer zu untersuchenden Oxyds gaben nahe an 14 p. c. Sauerstoff. Es ist ein Hydrat und enthält 2 Aequivalente Wasser. Sein Verhalten ist sehr merkwürdig. In noch feuchtem Zustande löst es sich leicht in Salzsäure, in trocknem schwieriger zu einer indigoblauen Flüssigkeit, die beim Erwärmen unter Entwicklung von Chlor erst eine grüne, dann braunrothe, ins Purpurrothe spielende Farbe annimmt und sich nur dem Iridiumchloride ähnlich verhält.

Man erhält das blaue Iridiumoxyd von verschiedenen Farbennüancen, vom Schwarzen ins Indigoblaue bis zum Lichtblauen, unter Umständen, die noch nicht gehörig bestimmt werden konnten. Ein Umstand wurde jedoch bemerkt, dass je concentrirter die Iridiumlösung ist, das Präcipitat desto dunkler wird, das man durchs Fällen mit Borax oder Alkalien erhält. Diese verschiedenartig gefällten Oxyde scheinen doch eine gleiche Zusammensetzung zu haben. Sie enthalten gewöhnlich etwas Osmiumoxyd, von dem sie schwer zu trennen sind. Um das Oxyd möglichst rein von dieser Beimengung zu erhalten, löste Cl. das aus der Lösung des Platinrückstandes dargestellte blaue Iridiumoxyd nochmals in Königswasser und rauchte, zur

Entfernung des Osmiums, bis zur Trockne ab. Aus diesem gereinigten Iridiumoxyde stellte sich Cl. das Oxyd zur Analyse dar.

Die Analyse wurde auf folgende Weise veranstaltet: In einer kurzen Glasröhre mit einem zur Spitze ausgezogenen zugeschmolzenen Ende wurde eine bestimmte Quantität des bei 100° C. getrockneten Oxyds abgewogen, indem zugleich das Gewicht der Röhre bestimmt wurde. Diese wurde in zwei metallene Schienen, welche mit Magnesia ausgefüttert waren, befestigt, und das offene Ende mit einem Chlorcalciumrecipienten versehen. Hierauf wurde sie in einem Liebig'schen Ofen ganz so mit glühenden Kohlen erhitzt, wie bei der organischen Analyse verfahren wird. Nachdem die ganze Röhre einige Zeit roth geglüht hatte, liess man erkalten, brach die Spitze ab und zog mit dem Munde durch die Chlorcalciumröhre einen schwachen trocknen Luftstrom. Hierbei bemerkte man keinen Geschmack nach Osmiumsäure, während bei einem unreinen Oxyde der Geruch und Geschmack dieser Säure wahrgenommen wird. Hierauf wurde das Gewicht des Chlorcalciumrecipienten bestimmt und seine Zunahme als Wasser in Rechnung genommen. Das Iridiumoxyd in der Röhre hatte mehr am Gewichte verloren, als dieses Wasser betrug. Man verband nun das offene Ende der Röhre mit einer andern, längern, in der sich Chlorcalcium befand, und brachte diese mit einem Apparate in Verbindung, aus dem sich Wasserstoffgas entwickelte. Die Reduction erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch wurde sie durch äussere Erhitzung unterstützt. Hierauf wog man die Röhre mit der abgebrochenen Spitze und bestimmte das Gewicht des zurückgebliebenen Metalles. Man hatte demnach alle Data zur Bestimmung der Zusammensetzung des Oxyds. Die Menge des Wassers, des Metalles und des Verlustes als Sauerstoff. Das Metall war jedoch nicht ganz rein, es enthielt noch Antheile des bei der Darstellung des Oxyds angewandten Fällungsmittels; es wurde daher aus der Röhre geschüttet, mit siedendem Wasser ausgesüsst und das Wasser in einer tarirter Porcellanschale abgeraucht und der geringe Rest stark erhitzt und gewogen. Zugleich wurde das Gewicht des reinen Metalles bestimmt. In dieser letzten Bestimmung liegt die Hauptschwierigkeit der Analyse, in ihr können mehrere Fehlerquellen vorhanden sein. Die Beimengung an Alkali und Borax betrug 3—5 p. c.

Es wurde auch ein einfacheres Verfahren zur Analyse anzuwenden versucht, und zwar nur Wasserstoffgas über erhitztes Iridiumoxyd geleitet, und das sich dabei bildende Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen. Der Ueberschuss, den die Summe des erhaltenen Gewichts des Wassers mit dem zurückbleibenden Metalle im Verhältniss zum angewandten Oxyde giebt, muss dem gebundenen Wasserstoffgase gleich, folglich dem im Oxyde enthaltenen Sauerstoffe äquivalent sein. Es ergab sich aber nach dem Versuche, dass dieser Ueberschuss viel zu gross war, dass demnach an der Bildung des Wassers der Sauerstoff der Luft in der Röhre Antheil genommen hatte, durch den Einfluss des Iridiums.

Wenn man Palladium aus einer Lösung, welche viel Kupfer ent-

Digitized by Google

hält, mit Cyanquecksilber fällt, so erhält man einen schön himmelblauen Niederschlag, der beim Trocknen eine dunkle schmutzig blaue Farbe annimmt. Dieser Körper scheint eine Verbindung von Cyankupfer mit Cyanpalladium in bestimmten Verhältnissen zu sein. Es löst sich nämlich in Ammoniak vollkommen auf, zu einer schwach blau gefärbten Flüssigkeit, aus der beim freiwilligen Verdampfen sich schuppige Krystalle von lasurblauer Farbe absondern, welche Cyan, Kupfer, Palladium und Ammoniak enthalten. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 488—492.)

Ueber Chlorsolanin und Bromsolanin, von H. Baumann.

Suspendirt man gallertartiges, aus der concentrirten weingeistigen Lösung frisch abgeschiedenes Solanin in Wasser, oder verdünnt man eine concentrirte weingeistige Lösung des Solanins mit etwa dem gleichen Volumen destillirten Wassers, so dass die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Solanin milchig und trübe wird, und leitet man nun anhaltend einen Gasstrom von Chlor durch diese Flüssigkeiten: so bemerkt man, dass die Menge des suspendirten Solanins vermindert wird. Trotzdem aber, dass die Menge des angewendeten Solanins sehr gering war, war ein dritthalbstündiges Einwirken des Chlors doch nicht genügend, alles Solanin zu lösen; denn die Flüssigkeit blieb immer noch trübe und milchig. In beiden Fällen aber war durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol mehr oder weniger Salzäther gebildet worden, der sich durch den Geruch deutlich kund gab. Die so behandelten Flüssigkeiten wurden einige Zeit der Ruhe überlassen und dann filtrirt.

Das auf dem Filter zurückbleibende Solanin liess keine wesentliche Veränderung in Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften wahrnehmen; nur war es etwas klebrig geworden, welche Eigenschaft dasselbe auch dann noch behielt, als es zu einer bräunlichen Masse auf dem Filter eingetrocknet war.

In der abfiltrirten, durch Erwärmen zuvor von dem Alkohol, Salzäther und etwa noch vorhandenem Chlor befreiten, farblosen Flüssigkeit, war sowohl mittels Jods, als auch durch Aetzammoniak die Gegenwart des Solanins leicht zu erkennen.

Man erhält das Chlorsolanin im isolirten Zustande durch sehr gelindes Abdampfen der wässrigen Auflösung. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich nach einiger Zeit weingelb, später hellbraun, und endlich, wenn dieselbe die Consistenz eines mässig eingedickten Extractes hat, dunkelbraun. Verdampft man bis zur Trockne, so bleibt als Rückstand eine schwarzbraune, glänzende, spröde, aber nicht hygroskopische, amorphe, dem Jodsolanin im Aeussern ähnliche Masse, welche in Wasser, Alkohol von 0,840 und 0,815 spec. Gew. leicht und mit klarer brauner Farbe löslich ist, dagegen von Aether und fetten Oelen nicht aufgelöst wird.

Wird dieses Chlorsolanin im Platinlöffel schwach erhitzt, so werden Dämpfe entwickelt, welche Lakmuspapier stark röthen, aber nicht bleichen. Bei stärkerem Erhitzen brennt es mit Flamme, und eine Kohle, die völlig verflüchtigt werden kann, bleibt zurück. Ganz ähnlich verhält es sich beim Erhitzen in einer unten verschlossenen Glasröhre.

Die wässrige und weingeistige Auflösung röthet Lakmuspapier. Sie schmeckt bitterlich und verursacht ein Kratzen im Schlunde. Bringt man in die wässrige Auflösung einige Stückchen Jod, so entsteht ein starker Niederschlag von Jodsolanin und die über demselben stehende Flüssigkeit wird farblos. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien, namentlich Aetzammoniak, bewirken starke voluminöse Niederschläge, die aber braun gefärbt sind; die darüber stehende Flüssigkeit ist wasserhell. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen Niederschlag von Chlorsilber, der, wie bekannt, in Ammoniak, wodurch aber Solanin abgeschieden wird, leicht löslich ist.

Der durch Ammoniak bewirkte braune, voluminöse Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Reaction auf Curcumapapier mehr hervorbrachte, und dann in reiner, verdünnter, zuvor geprüfter Salpetersäure, aufgelöst. Die Auflösung gab aber dennoch mit Silbersolution versetzt eine, der Menge des angewendeten Niederschlags entsprechende, ziemlich starke Trübung von Chlorsilber.

Analog dem Jod und Chlor verbindet sich auch das Brom mit dem Solanin zu einem eigenthümlichen Körper.

Das Bromsolanin wird wie das Jodsolanin dargestellt, indem man in eine weingeistige Lösung des Solanins eine angemessene Menge Brom schüttet, welche die Flüssigkeit sogleich dunkelgelb färbt; man verdunstet dann den Alkohol, mit welchem das von dem Solanin nicht gebundene Brom entweicht. Der nicht flüchtige Rückstand ist das Bromsolanin.

Es ist im trocknen Zustande eine schwarzbraune, etwas glänzende, nicht hygroskopische, amorphe Masse, die in kaltem Wasser, ohne sich aufzulösen, wie ein harziger Körper zu Boden fällt, im kochenden dagegen, so wie in wässrigem Weingeist und Alkohol von 0,815 spec. Gewicht mit brauner Farbe löslich ist, von Aether und fetten Oelen aber nicht aufgenommen wird.

Beim Erhitzen im Platinlöffel schmilzt das Bromsolanin, bläht sich aber nicht auf, brennt angezündet mit Flamme; es entweichen weisse, stechend riechende, Lakmuspapier röthende Dämpfe und eine völlig verbrennende Kohle hinterbleibt.

Aus der wässrigen Lösung, welche, wie die weingeistige, Lakmuspapier röthet, wird durch Aetzammoniak das Solanin in weissen Flocken gefällt; salpetersaures Silberoxyd erzeugt darin einen weissen, in Aetzammoniak unter Abscheidung von Solanin löslichen Niederschlag von Bromsilber. Jod, in die wässrige oder weingeistige Lösung des Bromsolanins gebracht, bewirkt die Bildung von

Digitized by Google

Jodsolanin, indem sich gleichzeitig das ausgeschiedene Brom mit Jod zu Jodbromür verbindet, welcher Körper sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in dünnen rothen Häutchen abscheidet. (*Arch. d. Ph. XXXVIII. p.* 292—296.)

Ueber den Gerbstoffgehalt verschiedener Rinden, von Fr. Müller.

In Folge einer von der Hagen-Bucholz'schen Stiftung gestellten Preisaufgabe, welche eine sichere und leicht ausführbare Methode zu Bestimmung des Gerbstoffgehalts der Gewächse und eine danach ausgeführte Ermittlung des Gerbstoffgehalts der Stamm- und Zweigrinde von Eiche, Weide, Fichte und Tanne verlangte, hat der Verf. eine Abhandlung eingesendet, für welche ihm auch die silberne Medaille zuerkannt wurde. Die erste Abtheilung derselben beschäftigt sich mit Aufsuchung der Bestimmungsmethode und führt deshalb eine grosse Zahl von Reactionsversuchen mit reinem und an Basen gebundenen Gerbstoff und Gallussäure an, welche wir indess übergehen, da das Wesentlichere davon schon in den Wackenroder'schen Abhandlungen sich findet. Er kommt dabei zu dem Resultate, dass die sicherste Methode die ist, die Lösungen etwas alkalisch zu machen und dann mit essigsaurem Eisenoxyd zu fällen, den Niederschlag abzufiltriren, auszuwachen, zu trocknen, zu wägen, fein zerrieben mit verdünnter Kalilauge zu digeriren, bis diese kein gallussaures Eisen mehr auszieht (aus der Lösung kann man das gallussaure Eisen durch Salzsäure fällen und den Niederschlag trocknen und glühen), darauf den Niederschlag wieder auszuwaschen, zu trocknen und durch Glühen zu zersetzen. Der Rückstand ist reines Eisenoxyd und der Verlust giebt die Gerbsäure an. — Man kann auch aus wässrigen Lösungen den Gerbstoff durch Leimlösung fast vollständig fällen, wenn man die Abscheidung des Niederschlags durch Chlornatrium befördert. Der Niederschlag wird ausgewaschen, wieder in Wasser zertheilt, durch Kalilauge zersetzt und aus der Lösung der Gerbstoff wie oben durch essigsaures Eisen niedergeschlagen. Es ergab sich dabei, dass das bei 100° getrocknete gerbsaure Eisenoxyd fast genau 60 Gerbstoff und 40 Eisenoxyd enthält, dass dagegen der Leimniederschlag sehr wechselnd zusammengesetzt sein muss. Während nämlich auf 100 Gerbstoff nach Dulk 144, nach Mulder 135 Leim kommen, fand der Verf. nur 66,6, so dass der trockne gerbsaure Leim ebenfalls 60 p. c. Gerbstoff enthalten würde.

Nach diesen Methoden wurden nun die Rinden geprüft; die Auszüge derselben wurden aus der bei 100° getrockneten und gröblich gepulverten Substanz mit reinem Wasser, dem ein wenig Salzsäure (per Unze Rinde 1 Drachme) zugesetzt war, nach der Deplacementsmethode bereitet. Man erhielt folgende Resultate:

Eichenrinde von 2—3jährigen Stämmen: direct durch essigsaures Eisen 11 p. c. (49 Eisenniederschag*, darin 5 gallussaures Eisen), durch Leim 10,5 p. c. Gerbstoff (Leimniederschlag 42, darin Gerbstoff 25,21).

Eichenrinde von einer 80—100jährigen Eiche: 4,49 p. c. Gerbstoff (24 Eisenniederschlag, darin 6 galluss. Eisen).

Eichenrinde einjähriger Zweige einer alten Eiche: a) 5,733 p. c. (26 Eisenniederschlag, darin 3 galluss. Eisen); b) 5,583 p. c. (22 Leimniederschlag, darin 13,4 Gerbstoff).

Weidenrinde 30jähriger Stämme: a) 3,083 p. c. (15,83 Eisenniederschlag, darin 3,5 galluss. Eisen); b) 3 p. c. (11,8 Leimniederschlag, darin 7,1 Gerbstoff).

Weidenrinde einjähriger Zweige: a) 3,6 p. c. (17 Eisenniederschlag, darin 2,6 galluss. Eisen); b) 3,558 p. c. (14 Leimniederschlag, darin 8,54 Gerbstoff).

Fichtenrinde eines 80′ hohen Stammes von Sandboden: a) 2,75 p. c. (14,5 Eisenniederschlag, darin 4,5 galluss. Eisen); b) 2,666 p. c. (10,6 Leimniederschlag, darin 6,4 Gerbstoff).

Fichtenrinde zweijähriger Zweige: a) 5 p. c. (23 Eisenniederschlag, darin 3 galluss. Eisen); b) 4,916 p. c. (19,5 Leimniederschlag, darin 11,8 Gerbstoff).

Tannenrinde eines 30′ hohen Stammes auf Marschboden: a) 6 p. c. (28 Eisenniederschlag, darin 4 galluss. Eisen); b) 5,83 p. c. (23 Leimniederschlag, darin 14 Gerbstoff).

Tannenrinde einjähriger Zweige einer alten Tanne auf Thonmergelboden: a) 4,25 p. c. (20 Eisenniederschlag, darin 3 galluss. Eisen); b) 4 p. c. (16,5 Leimniederschlag, darin 9,6 Gerbstoff). (*Arch. d. Pharm. XXXVIII. p.* 121—152. *u.* 266—280.)

Ueber Verfälschungen roher Droguen, von Dr. Holl.

Der Verf. macht zuvörderst die Bemerkung, dass manche ältere Arzneimittel nur deswegen ausser Gebrauch gekommen sein mögen, weil man später nicht immer die ächten anwendete und sie daher die verlangte Wirkung nicht thaten. So z. B. die so brennend gewürzhaft schmeckende *Cortex Winteranus*, wofür sehr häufig die ungleich schwächer und ganz verschieden schmeckende *Canella alba* gegeben wird. Dann das ächte *Viscum quernum* von *Loranthus europaeus*, in alten Zeiten ein berühmtes Mittel gegen Kinderkrämpfe, was einen Hauptbestandtheil der verschiedenen Arten von *Pulvis epilepticus* ausmachte, und noch heutigen Tages in Oesterreich verschrieben, bei uns aber immer *Viscum album* dafür substituirt wird, weil der ächte in ganzen nördlichen Deutschland nicht wächst. Auch statt der sehr angenehm zimmtähnlich riechenden *Ra-*

* Gran per Unze Rinde.

dix Contrajervae von der *Dorstenia brasiliensis* findet man in den Apotheken meistens die unangenehm oder gar nicht riechende Wurzel von *Dorstenia Contrajerva*, daher auch in vielen Lehrbüchern der Geruch als widerlich, dumpfig etc. angegeben wird.

Von Verwechslungen noch jetzt gebräuchlicher Droguen, die ihm vorgekommen sind, führt H. folgende an:

Herba Melissae. Eine Verwechslung, die wohl häufiger vorkommt, als man glaubt, ist die mit *Nepeta Cataria L. var. citriodora Balb.*; H. sah sogar in dem Garten eines Apothekers ein ganzes Beet voll angepflanzt, wovon er jährlich seinen Bedarf an Melisse erntete. Der Geruch ist täuschend ähnlich, allein die Blätter der Melisse sind auf der Unterfläche fast kahl, die von *Nepeta* hingegen graufilzig, auch sind die erstern stumpf, die von *Nepeta* aber spitzig. Hat man die blühenden Pflanzen vor sich, so zeigen sehr leicht die Gattungscharaktere den Unterschied.

Herba Oreoselini. Statt dessen fand H. in einer Apotheke *Silaus pratensis Bess.* Da diese Pflanze vom Vieh nicht gefressen wird, so kann man sie als verdächtig ansehen und hat sich vor dieser Verwechslung zu hüten, zumal in manchen Gegenden *Herba Oreoselini* häufig als Brustthee gebraucht wird. Beim frischen Kraute von *Oreoselinum* ist der eigenthümliche Geruch noch nicht so hervortretend, als bei dem getrockneten, man darf sich daher nicht so ganz darauf verlassen und deshalb nur auf die botanischen Kennzeichen Acht haben, welche nicht so schwierig sind. *Oreoselinum* zeichnet sich vorzüglich durch die ausgesperrten, zurückgebogenen Blattstiele und die eiförmigen, glänzenden Blättchen aus, dagegen bei *Silaus* die Blättchen gleichbreit lanzettlich und am Ende mit einem weichen Stachel versehen sind.

Herba Sabinae. Unter dem Namen französischer Sadebaum erhielt H. vor einiger Zeit von einem Droguisten *Cupressus sempervirens*, den man aber auf den ersten Anblick unterscheiden kann. Die Aestchen von *Cupressus* sind schon viel leichter zerbrechlich, und die Blätter, welche zwar bei beiden Pflanzen in 4 Reihen stehen, sind viel fester angedrückt und eiförmig stumpf, dagegen bei *Sabina* lanzettlich zugespitzt. Beim Kauen schmecken letztere auch sogleich stark nach dem ätherischen Oele, dagegen die von der Cypresse fast nur bitterlich adstringirend.

Radix Hellebori albi. Eine Verfälschung oder vielleicht nur Verwechslung, welche H. schon zweimal vorgekommen ist, ist die mit den Wurzeln von *Aconitum Anthora.* Es sind dunkelgraubraune, innen weisse Knollen, ohne Ueberreste von Blättern, welche sich nach oben und unten verdünnen, und daher eine kurze, dick spindelförmige Gestalt haben; kleine Wärzchen, die Ueberreste der abgeschnittenen Wurzelfasern, stehen nur einzeln hin und wieder. Die ächte hingegen hat eine stumpf kegelförmige Gestalt und ist am breiten Ende fast immer mit den Ueberresten von Blättern und auf der ganzen Oberfläche mit den Resten der abgeschnittenen Wurzelfasern besetzt. Statt *Radix Hellebori nigri* hat H. in vielen Apotheken, ausser

den Wurzeln von *Actaea spicata*, sehr oft die von *Adonis vernalis* gefunden, niemals aber die von *Astrantia major*, oder gar von *Trollius europaeus*, wie in so vielen Büchern steht; man könnte beide im Finstern schon durch das Gefühl von der ächten unterscheiden.

Semen Nigellae. Drei ähnliche Samen, von denen manchmal einer dem andern beigemischt vorkommt, nämlich *Sem. Nigellae*, *Stramonii* und der Same von *Agrostemma Githago*, lassen sich sehr gut durch das Ansehen mittels einer einfachen Loupe unterscheiden. *Sem. Nigellae* zeigt sich matt schwarz, eiförmig, der Länge nach dreikantig, von den drei Kanten stehen zwei näher beisammen und die drei Flächen, welche dadurch gebildet werden, sind mit Querrunzeln bedeckt. *Sem. Stramonii* ist grösser, mehr schwarzbraun und etwas glänzend, übrigens zusammengedrückt nierenförmig und auf der ganzen Oberfläche mit punktförmigen, sehr kleinen Vertiefungen versehen. Der Same von *Agrostemma* steht hinsichtlich der Grösse zwischen beiden, ist ebenfalls schwarzbraun, fast nierenförmig, auf beiden Seiten vertieft und mit dickem Rücken, auf welchem dicht neben einander liegende, regelmässige Reihen von kleinen, spitzen Höckern hinlaufen.

Noch sagt der Verf. ein paar Worte zu den Bemerkungen von Stöckhardt.

Die Blätter von *Digitalis purpurea*, welche er ohne Behaarung fand, waren vermuthlich von cultivirten Pflanzen, denn wenn man Blätter von wilden Exemplaren, z. B. aus dem thüringer Walde, wo die Pflanze in Masse wächst, und dergleichen von in Gärten gezogenen vergleicht, so sollte man kaum glauben, dass es ein und dieselbe Pflanze sei.

Statt *Herba Marrubii* sollen nach Stöckhardt die Blätter von *Stachys germanica* vorgekommen sein, eine Verwechslung, die H., ob sie gleich auch in manchen Büchern angeführt ist, durchaus nicht glauben kann. Erstens ist die ganze Pflanze, vorzüglich der ziemlich dicke Stengel mit dichten, weissen, lang zottigen Haaren besetzt, *Marrubium* dagegen nur anliegend grauweiss filzig, wodurch sich beide beim ersten Anblick unterscheiden. Dann wird gesagt, es wären „die grössern, sitzenden Blättern der *Stachys germanica*“ angetroffen worden, allein die obern Blätter dieser Pflanze, welche dicht an den Blüthenquirlen sitzen, sind klein und lanzettförmig, haben also eine ganz andere Gestalt, als die von *Marrubium*, welche rundlich herzförmig sind; die untern hingegen sind ebenfalls gestielt, herzförmig und nach vorliegenden Exemplaren 6 Zoll lang und etwas über 3 Zoll breit, können daher ihrer Grösse wegen wohl von keinem Apotheker für *Marrubium* angesehen werden. Uebrigens ist *Stachys germanica* in Sachsen keine so gar häufige, sondern meistens nur einzeln vorkommende Pflanze.

Unter den geringern Sorten der Myrrhe hat H. ungleich häufiger *Bdellium* als Senegalgummi gefunden, welches erstere daran kenntlich ist, dass es, eine Zeit lang zwischen den Fingern gehalten, klebt

und einen ekelhaft bittern, aber nicht gewürzhaften Geschmack hat, übrigens ist es aber im äussern Ansehen kaum von schlechterer Myrrhe zu unterscheiden. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 173—177.)

Kleinere Mittheilungen.

Prüfung eines Opiums. Bley u. Diesel untersuchten ein angeblich smyrnaisches Opium; sie erhielten aus ½ Unze nach Merck's Verfahren 10 Gran, nach der Methode von Riggs 11 Gran, durch Ausziehung mit saurem Wasser u. s. w. 12 Gran Morphium. Aus 24 Unzen wurden nach der Methode von Mohr 10 Drachmen erhalten (12½ Gr. per ½ Unze). Die Verf. sind der Ansicht, dass für Darstellung im Grossen die Mohr'sche Methode den Vorzug verdiene, obgleich das Coliren durch Leinwand schon vor u. noch mehr nach dem Zusatze von Kalkmilch sehr langsam geht, auch das Auspressen der Kalkmasse sehr viel Zeit erfordert. Für kleinere Quantitäten ist daher die weniger zeitraubende Behandlung mit saurem Wasser u. s. w. vorzuziehen. Codein erhielt man aus 24 Unzen des untersuchten Opiums 10 Gran. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 140—153.)

Extract. Chinae frigide paratum. Stümcke empfiehlt, feines Chinapulver mit wenig destill. Wasser zu einem salbenförmigen Brei anzurühren, mit einer hölzeren Keule mehrere Stunden zu agitiren, dann scharf auszupressen und diess noch einmal zu wiederholen. Man hat so äusserst wenig Flüssigkeit zu verdampfen. Hornung versuchte es durch Deplacement zu bereiten; er liess durch 1 Unze gröblich gepulverte Huanaco 2 Unzen Wasser gehen, nach welcher Zeit die Flüssigkeit schon fast ungefärbt durchlief; er behielt 4 Scrupel Extract, welches sich durch zweimaliges Auflösen in destillirtem Wasser nur sehr wenig veränderte und sonst alle Eigenschaften eines guten Präparats hatte. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 34 u. 40.)

Tinctura Rhei aquosa. Busse nimmt statt reiner *Aq. cinnamomi vinosa* die Hälfte Alkohol und verfährt wie gewöhnlich. Müller digerirt 12 Unzen Rhabarber, 4½ Unze *Kali carb.*, 2 Unzen *Cass. cinnam.*, 36 Unzen dest. Wasser und 18 Unzen rectif. Weingeist 8 Tage und colirt. Die Colatur muss beim Dispensiren mit 2 Th. dest. Wasser verdünnt werden. Diese Tincturen halten sich jedenfalls gut, sind aber auch keine ächten *Tincturae aquosae* mehr. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 41.)

Reaction der Borsäure. Zachau will beobachtet haben, dass die Lösungen der Borsäure auf Curcuma- und Rhabarberpapier nur bräunend wirken, wenn man die Lösungen warm anwendet und das Papier nachher der Luft aussetzt. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 54.)

Extractum antiphthisicum (*Liquor coriario-quercinus inspissatus*). Als ein vorzügliches Mittel gegen Brustleiden ist nach Retschy in Braunschweig, Driburg u. s. w. das Extract erfunden worden, welches man erhält, wenn man die beim Gerben der Kalbfelle mit Eichenabsud in der Grube nach mehrern Wochen erhaltne klare dunkelweingelbe Flüssigkeit im Wasserbade

Digitized by Google

vorsichtig zur Extractconsistenz eindampft. Man wendet es in einer Auflösung von 2—3 Drachmen in ½ Unze *Aq. Laucocerasi* an, täglich 3 mal 30 bis 50 Tropfen; bei Obstruction in Pillen mit *Rheum.* (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 162—164.).

Analyse des Mineralwassers von Lauchstädt bei Halle. Dieses kalte Wasser von 1,00184 spec. Gew., welches schwach tintenartig kühlend schmeckt, und an der Luft etwas Eisenoxydhydrat und quellsaures Eisen absetzt, enthält nach MARCHAND in 16 Unzen: 1,606 Gran schwefels. Natron, 0,157 schwefels. Kali, 0,979 schwefels. Magnesia, 2,508 schwefels. Kalk, 0,127 kohlens. Eisenoxydul, 0,056 kohlens. Kalk, 0,147 kohlens. Magnesia, 0,228 Chlormagnesium, 0,067 Thonerde, 0,131 Kieselerde, Spuren von Manganoxydul und Phosphorsäure, 3,83 Cub.-Zoll Kohlensäure. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 463—472.)

Sirop antigoutteux du Dr. BOUBÉE *à Auch.* Dieses Geheimmittel ist nach W. MÜLLER nur eine Auflösung von Guajakextract in Syrup. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 164.)

ROCHE's *herbal embrocation for the hooping-cough*, ein Oel, welches bei Keuchhusten in die Herzgrube gerieben werden soll und in London zu 2 Sh. die Unze verkauft wird, lässt sich nach W. MÜLLER sehr gut nachahmen, wenn man 2 Scrupel *Asa foetida* mit 1 Unze Mohnöl einige Zeit im Wasserbade digerirt, dann das Oel klar abgiesst, mit ½ Dr. Kümmelöl, ½ Dr. Terpenthinöl und 2 Tr. Bergamottöl versetzt. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 165.)

Speri Pulver, ein Geheimmittel gegen Flechten, Scropheln u. s. w. trocken in die Fusssohlen einzureiben, ist nach W. MÜLLER ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelmilch und Ziegelmehl. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 164.)

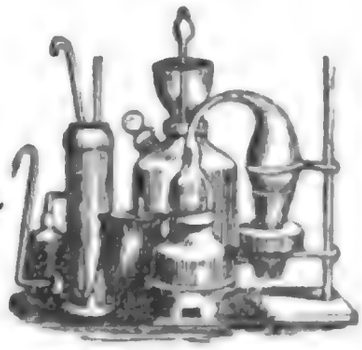
Xanthicoxyd im Guano ist von UNGER aufgefunden worden. Man erhält es durch Ausziehung des Guano mit Salzsäure, Fällung der Lösung durch ein Alkali und Behandlung des Niederschlags mit Aetzkali, in dem es sich auflöst. Man scheidet es aus letzterer Lösung durch Kohlensäure oder Zusatz von Salmiak. Es giebt mit mehrern Säuren lösliche krystallisirbare Verbindungen. Seine Menge im Guano ist so gering, dass es nicht wohl durch allmälige Zersetzung entstanden sein kann, und da es im Guano sehr ungleich vertheilt ist, mag es wohl als krankhaftes Product zuweilen im Harne der Vögel vorkommen. (*Journ. f. prakt. Ch. XXXII. p.* 507—509.)

Die grösste künstliche Kälte beim Auflösen in Wasser entwickelt nach MARCHAND Schwefelcyankalium. Löste er 1 Pfund desselben in 1 Pfund Wasser von + 18° C auf, so sank die Temperatur schnell auf — 16° und erreichte bald — 21°. Nimmt man Schnee statt Wasser, so ist das Gefrieren des Quecksilbers damit leicht zu bewirken. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 499.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



2. Octbr. 1844. № 42.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Constitution des Harns der Menschen und fleischfressenden Thiere, von J. LIEBIG. — Ueber die organischen Säuren der *Lactuca virosa* und *sativa*, von KÖHNKE. — Ueber die Salepwurzeln, von LINDLEY. — Buttersäure im gegohrenen Gurkensafte, von MARCHAND.

KL. MITTH. Zersetzung salpetriger Säure durch glühende Metalle. — WARBURG's Fiebertropfen. — Geheimmittel gegen die Flechten. — Ueber einige Substanzen aus der Chinawurzel. — Darstellung milchsauren Eisenoxyduls. — Reduction des Chlorsilbers. — Befreiung des Essigs von zufälligem Eisengehalte.

Ueber die Constitution des Harns der Menschen u. fleischfressenden Thiere, von J. LIEBIG.

Man ist noch keinesweges über die Natur der Säure einig, welcher der menschliche Harn die saure Reaction verdankt. Für die Anwesenheit der Milchsäure ist der genügende Beweis noch nicht geführt. Nach der jetzt bekannten Bildungsart der Milchsäure ist ihre Erzeugung im Harne der Grasfresser und Körnerfresser nicht unmöglich oder unwahrscheinlich; aber die Analyse hat im Pferde- u. Rindviehharn noch keine Milchsäure nachgewiesen. Die allgemeine Annahme dieser Säure im Harne des Menschen und der Fleischfresser (worin sie, wegen des Mangels stickstofffreier Nahrung, nicht wohl vorkommen kann), beruht nicht auf zuverlässigen Beweisen, sondern nur darauf, dass man aus den wässrigen und geistigen Extracten nicht krystallinische, zuweilen saure, beim Einäschern kohlens. Alkalien hinterlassende Substanzen erhielt. Frischer Harn, mit Barytwasser gesättigt, behält keine Spur von Baryt in Auflösung, sondern aller Baryt fällt als harnsaurer und phosphorsaurer (zugleich mit phosphorsaurem Kalk) nieder; ähnlich verhält sich Magnesia; es kann also nicht wohl Milchsäure das Lösungsmittel der phosphorsauren Erde gewesen sein. Doch kann dieser Beweis wegen der Anwesenheit phosphorsaurer Alkalien angefochten werden. Der Verf. suchte also die

Digitized by Google

Abwesenheit der Milchsäure im Harn direct zu beweisen, und bediente sich, da die Milchsäure durch Fäulniss nicht zerstört wird, dazu des gefaulten Harns.

Der gefaulte Harn wurde erst über freiem Feuer, sodann im Wasserbade zur Trockne abgedampft, mit einer Mischung von Alkohol u. Schwefelsäure behandelt, wodurch Phosphorsäure, Salzsäure, sowie Milchsäure, wenn sie vorhanden war, in Auflösung ging. Diese Flüssigkeit sättigte man mit Bleioxyd, trennte sie vom phosphorsauren u. schwefelsauren Bleioxyd, sowie vom Chlorblei durch Filtration, und schied das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoffgas ab. Die bleifreie Auflösung wurde im Wasserbade eingetrocknet, mit Alkohol ausgezogen, der eine Menge Kochsalz hinterliess. Zur Entfernung des Natrons wurde in dem alkoholischen Auszug verwitterte Oxalsäure in der Wärme aufgelöst, das oxalsaure Natron abgeschieden und die Flüssigkeit mit Bleioxyd gesättigt, wodurch sich wieder eine Menge Chlorblei abschied; die Auflösung wurde aufs Neue vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, im Wasserbade concentrirt und Bleiessig im Ueberschuss zugesetzt, wodurch ein starker, weisser Niederschlag entstand, von dem man die Flüssigkeit abfiltrirte. In der letztern musste die Milchsäure enthalten sein; das darin enthaltene Blei wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt, die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft und mit Barythydrat gekocht, wodurch eine Menge Ammoniak ausgetrieben wurde. Nach der Zersetzung des Ammoniaksalzes wurde das erhaltene Barytsalz mit schwefelsaurem Zinkoxyd vorsichtig zerlegt, und alle Mittel angewandt, um aus dieser Flüssigkeit Krystalle von milchsaurem Baryt zu erhalten, allein ohne den geringsten Erfolg. Der mit Bleiessig erhaltene weisse Niederschlag enthielt Salzsäure und eine harzige braune Substanz, die beim Verbrennen sich wie ein thierischer Körper verhielt.

In andern Versuchen wurde der gefaulte Harn bis zur Entfernung des kohlensauren Ammoniaks gekocht, sodann unter Zusatz von Kalkhydrat, um die übrigen Ammoniaksalze zu zerstören, zur Trockne gebracht und mit kaltem Wasser behandelt, welches milchsauren Kalk hätte auflösen müssen. Der wässrige Auszug wurde zur Trockne abgedampft und mit Spiritus ausgezogen, die Flüssigkeit enthielt eine reichliche Menge Kalk, der an eine organische Säure gebunden war; durch Zusatz von Oxalsäure wurde der Kalk und die überschüssige Oxalsäure durch Bleioxyd hinweggenommen; die kleine Spur Bleioxyd, welche sich löste, liess sich durch Blutkohle entfernen. Die erhaltene Flüssigkeit war sehr sauer, sie enthielt Salzsäure, welche durch Zusatz von Silberoxyd hinweggenommen wurde; ein Theil davon wurde mit Zinkoxyd gesättigt und zum Krystallisiren hingestellt; allein man bekam kein milchsaures Zinkoxyd; sie trocknete zu einer dunkel gefärbten harzartigen Masse aus. Ein anderer Theil dieser sauren Flüssigkeit wurde für sich im Wasserbade verdampft, es ging eine Menge Essigsäure hinweg und es blieb zuletzt nur eine sehr geringe Menge eines beim Verkohlen sehr stinkenden Harzes zurück.

Digitized by Google

Alle übrigen Versuche gaben, in Beziehung auf die Gegenwart der Milchsäure, dasselbe negative Resultat; sie wurden gewöhnlich mit 40—50 Pfd. Harn angestellt. In allen gab sich die Gegenwart einer organischen Säure zu erkennen, allein nachdem alle unorganischen Säuren und Basen entfernt waren, so ergab sich diese Säure als ein Gemenge von Essigsäure mit einer braunen, stickstoffreichen harzartigen Materie.

Um jeden Zweifel hierüber zu verbannen, wurde der durch Abdampfen von kohlensaurem Ammoniak befreite, gefaulte Harn, mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure destillirt und so viel Essigsäure erhalten, dass viele Unzen essigsaures Bleioxyd damit dargestellt werden konnten. Aus diesem Bleisalze liess sich Essigäther und concentrirte Essigsäure darstellen, welche durch blosses Schütteln mit Aether allen Harngeruch verlor. Zum Ueberfluss wurde das Silbersalz dieser Säure einer Analyse unterworfen, es war in den gewöhnlichen glänzenden, in heissem Wasser leicht löslichen, Blättern krystallisirt, und enthielt 65 Ag, 13,9 C, 1,78 H.

Die Gegenwart der Essigsäure in gefaulten Harn ist von Proust in einer vor 24 Jahren erschienenen Abhandlung (*Ann. de chim. et de phys. XIV.* 260.) längst und zwar mit der grössten Bestimmtheit dargethan.

Proust bemerkte auch, dass bei der Destillation des Harns mit Schwefel- oder Salzsäure eine gewisse Quantität Benzoësäure mit der Essigsäure übergehe, die sich in Krystallen in dem Halse des Destillirgefässes absetzt. L. hat gefunden, dass wenn die nach diesem Verfahren gewonnene Essigsäure mit Bleioxyd gesättigt wird, sich eine beträchliche Menge eines weissen Niederschlages bildet, der aus reinem, benzoësaurem Bleioxyd besteht. Man erhält ferner, wenn der concentrirte (gefaulte) Harn mit etwas Schwefelsäure ersetzt und ruhig einige Tage stehen gelassen wird, eine Menge von Benzoësäure in braungefärbten, glänzenden Schuppen. Kein Harn, der während dreier Monate diesen Versuchen unterworfen wurde, war frei von dieser Säure.

Was die Anwesenheit der Benzoësäure in dem frischen Harne betrifft, so konnte kein Zweifel herrschen, dass sie als Benzoësäure nicht darin enthalten war, da man jetzt mit Bestimmtheit weiss, dass die krystallisirte Benzoësäure in dem Organismus in Hippursäure verwandelt wird. Diess hat sich durch die nähere Untersuchung vollkommen bestätigt. Aller Harn enthält neben Harnsäure Hippursäure, und zwar von beiden etwa die gleiche Menge. Man erhält die Hippursäure nach dem folgenden Verfahren auch mit verhältnissmässig kleinen Mengen frischen Harns.

Der frische Harn wird zur Syrupsconsistenz im Wasserbade abgedampft, mit etwas Salzsäure versetzt und mit seinem gleichen Volumen Aether geschüttelt, welcher die Hippursäure löst. Gewöhnlich ist es der Fall, dass sich die Mischung nicht trennt, sondern der Aether von der Flüssigkeit schaumartig eingeschlossen wird; die Scheidung des Aethers erfolgt augenblicklich, wenn man, nachdem die

Mischung eine Stunde lang gestanden hat, derselben $^1/_{20}$ ihres Volumens Alkohol zusetzt, in diesem Falle verschwindet der Schaum und die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, von denen die obere leichtere die Hippursäure, aber neben derselben durch Hülfe des zugesetzten Alkohols auch Harnstoff, gelöst enthält. Man nimmt sie vorsichtig mit einem Heber ab und schüttelt sie mit kleinen Portionen Wasser, wodurch Alkohol und Harnstoff an das Wasser treten, während die Hippursäure im Aether gelöst bleibt. Durch Verdunsten erhält man sie krystallisirt. Gewöhnlich sind die erhaltenen Krystalle gelblich oder braun gefärbt von einer harzartigen Substanz, die sich durch Blutkohle leicht und vollkommen hinwegnehmen lässt.

Die Gegenwart der Essigsäure in gefaultem Harn erlaubt auch keinen Rückschluss auf ihr Vorhandensein im frischen. Die hierüber angestellten Versuche beweisen im Gegentheil, dass der frische Harn keine Essigsäure enthält; L. hat den frischen Harn genau behandelt wie den gefaulten, und durch Destillation desselben mit Oxalsäure z. B. eine nach Harn im hohen Grade riechende Flüssigkeit erhalten, die aber keine saure Reaction besass. Bei Anwendung von Schwefelsäure und Salzsäure war das Destillat sauer, aber die Säure war Salzsäure. Es wurde schon mehrmals einer stickstoffhaltigen, harzartigen Substanz erwähnt, die allen Flüssigkeiten in der Untersuchung des gefaulten Harns mitfolgt. Diese Materie ist ein Product der Fäulniss des Harns und von saurer Natur. Zieht man den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand von gefaultem Harn mit Alkohol aus, kocht den Auszug, unter Zusatz von Kalkhydrat, bis kein Ammoniak mehr entweicht, dampft zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, so bleibt eine hellbraune Masse zurück, die sich in der Wärme wie Harz kneten und in lange Fäden ziehen lässt, und welche nach dem Verbrennen, wobei man einen starken Geruch nach Urin bemerkt, eine Menge kohlensauren Kalk hinterlässt.

Setzt man dem abgedampften, gefaulten Harn Schwefelsäure zu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein öliger Körper von schwarzer Farbe ab, welcher, mit Wasser abgewaschen, die Beschaffenheit von Pech annimmt, er ist in Alkohol und Alkalien löslich. Bei der Destillation des Harns mit Mineralsäuren erhält man diesen Körper in grosser Menge in den Rückständen, wiewohl in vielen Eigenschaften verändert. Ein Theil davon hat, wie es scheint, durch Einwirkung der Säure in der Wärme, seine Löslichkeit in Alkohol völlig verloren; er wird übrigens nach wie vor von Alkalien leicht aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder in schwarzen Flocken gefällt. Proust hat diese Materien genau beschrieben.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass der Menschenharn als organische Säuren Harnsäure und Hippursäure und eine andere stickstoffhaltige Materie (höchst wahrscheinlich als den Farbestoff des Harns) enthält, welche letztere bei Zutritt der Luft (nur bei Luftzutritt findet, wie schon Gay-Lussac gefunden hat, unter Sauerstoffaufnahme die Fäulniss des Harns statt) in Essigsäure und eine harzähnliche Substanz zerfällt.

Digitized by Google

Nach den zuverlässigsten Untersuchungen rührt die saure Reaction des Magensaftes von freier Salzsäure her, deren Ursprung in dem Kochsalze gesucht werden muss.

Das Kochsalz erfährt in dem Organismus offenbar eine Zersezzung; es wird in Salzsäure zerlegt, die wir im freien Zustande im Magensaft finden, und in Natron, was dem Verdauungscanal selbst, noch ehe der Speisebrei die zu seinem Uebergange in Blut geeignete Form erhalten hat, durch die Galle wieder zugeführt wird.

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Fleisches oder des gekochten Eiweisses mit der des Blutes, so ergiebt sich, in Beziehung auf die unorganischen Bestandtheile, ein sehr beträchlicher Unterschied. Das Blutserum ist mischbar in allen Verhältnissen mit Wasser und besitzt eine alkalische Reaction; die Muskelfaser ist unlöslich und ohne alkalische Beschaffenheit. Die Blutasche enthält vorzüglich phosphorsaures Alkali, die Muskelfaser hingegen ein weit grösseres Verhältniss an phosphorsaurem Kalk. Bei dem Uebergange des Blutes in Muskelfaser tritt offenbar der grösste Theil des phosphorsauren Alkalis in die Circulation zurück, während eine gewisse Menge phosphorsaurer Kalk in chemischer Verbindung in den Organen bleibt. Wenn wir uns denken, dass die Unlöslichkeit des Fleisches und Zellgewebes in seinem natürlichen Zustande auf der Gegenwart des unlöslichen phosphorsauren Kalkes beruht, dass mit der Hinwegnahme des phosphorsauren Kalkes die Fähigkeit der stickstoff- und schwefelhaltigen übrigen Bestandtheile, sich in alkalischen Flüssigkeiten zu lösen, wieder hergestellt oder erhöht wird, so ergiebt sich die Nothwendigkeit der freien Salzsäure in der Bildung des Speisebreies von selbst. Keine Mineralsäure, und noch viel weniger eine organische Säure, Milchsäure, Essigsäure, besitzen in gleichem Grade, wie die Salzsäure, in dem verdünnten Zustande, wie sie im Magensafte enthalten ist, das Vermögen, gekochtes Fleisch und Eiweiss, oder die ihnen ähnlichen Nahrungsmittel zu lösen, und zwar ist dieses Lösungsvermögen ganz unabhängig von den andern in dem Magensafte vorhandenen Stoffen, denn diese wirken nicht als Lösungsmittel, sondern nur beschleunigend hierbei mit. Eine mit Kälberlab in Berührung gebrachte Salzsäure wirkt auf das gekochte Eiweiss nur schneller ein, die Lösung erfolgt (wie in allen diesen Versuchen über die künstliche Verdauung bei Luft-, nämlich Sauerstoffzutritt) in reiner Salzsäure von gleicher Verdünnung eben so vollkommen, aber erst in der fünffachen Zeit. Die Wirkung, welche die Salzsäure auf den phosphorsauren Kalk ausübt, kann man sich am besten an Knochen versinnlichen, welche, den mikroskopischen Untersuchungen gemäss, phosphorsauren Kalk, nicht abgelagert in Zellen, die aus Leimsubstanz bestehen, sondern in chemischer Verbindung mit der Leimsubstanz enthalten. Aus einem Knochenstück, das man in sehr verdünnte Salzsäure gelegt, wird bis auf wenige Procente aller phosphorsaure Kalk ausgezogen und die rückständige, davon befreite Gallerte, welche sonst stundenlanges Kochen zur Auflösung erfordert, löst sich jetzt in wenigen Augenblicken in heissem Wasser.

Wenn die Salzsäure diese Wirkung ausgeübt hat, die Speisen also in den Zustand der Lösung übergegangen sind, so tritt bei der Bereitung des Speisebreis und vor seinem Uebergange in Chylus das mit der Salzsäure ursprünglich zu Kochsalz vereinigte Natron wieder hinzu. Die Salzsäure und dieses Natron werden wieder zu Kochsalz. Der Chylus und die Lymphe besitzen keine saure Reaction mehr, sondern eine alkalische Beschaffenheit. Die alkalische Reaction der Lymphe, des Chylus und Blutes der Menschen und fleischfressenden Thiere kann, wie aus dieser Betrachtung sich ergiebt, nicht von freiem Alkali herrühren. Die in der Fleisch-, Mehl- oder Körner-Nahrung enthaltenen Salze von alkalischer Reaction sind phosphorsaure Alkalien; es ist klar, dass die alkalische Reaction des Chylus, der Lymphe und des Bluts von Thieren, die von Fleisch oder Samen sich nähren, nur von phosphorsauren Alkalien abgeleitet werden kann. Das Blutserum kann nur als eine Verbindung von Albumin mit phosphorsaurem Alkali, das Blutfibrin oder das Fibrin der Muskelfaser als eine Verbindung von Albumin mit phosphorsaurem Kalk angesehen werden.

Das zweibasische phosphorsaure Natron oder Kali sind in vielen Beziehungen sehr merkwürdige Salze, obwohl von ziemlich starker, alkalischer Reaction sind sie ohne alle zerstörende Wirkung auf die Haut und die organischen Gebilde, sie besitzen alle Eigenschaften der freien Alkalien, ohne es zu sein; sie absorbiren z. B. eine grosse Menge Kohlensäure; sie lösen den geronnenen Käse, so wie Eiweiss mit der grössten Leichtigkeit, ganz wie diess durch ätzende oder kohlensaure Alkalien geschieht, zu klaren Flüssigkeiten auf. Für die Urinsecretion noch wichtiger ist aber ihr Verhalten zu Hippursäure und Harnsäure.

Die Hippursäure löst sich nämlich mit der grössten Leichtigkeit in Wasser auf, welchem man gewöhnliches phosphorsaures Natron zugesetzt hat, dieselbe Eigenschaft besitzt in der Wärme die Harnsäure, und zwar verliert das phosphorsaure Natron durch das Hinzukommen von Harnsäure und Hippursäure seine alkalische Reaction völlig und nimmt eine saure an.

Die saure Beschaffenheit des Harns der fleisch- und körnerfressenden Thiere, so wie die des Menschen, welcher dieselben Nahrungsmittel geniesst, erklärt sich jetzt auf eine sehr einfache Weise. Die in den Speisen in den Körper gelangten Salze können nur auf zwei Hauptwegen wieder aus dem Körper treten, sie müssen entweder in den Fäces oder im Urin enthalten sein. Die einfachsten Versuche zeigen, dass in den Fäces nur dann lösliche Salze austreten können, wenn der Salzgehalt der in den Eingeweiden enthaltenen Flüssigkeiten grösser ist, als der des Blutes; ist der Salzgehalt gleich oder kleiner als der des Blutes, so werden sie aus dem Darmcanale durch die Aufsaugungsgefässe in die Blutcirculation aufgenommen und durch die Harnwege wieder aus dem Körper entfernt. Ist der Salzgehalt grösser, so äussern sie eine purgirende Wirkung. Nimmt man nach vorangegangenen Stuhlgang durch den Darmcanal (mittels eines Klystiers) eine schwache Kochsalzauflösung (1 Theil

Digitized by Google

Salz auf 60 Theile Wasser) zu sich, so findet keine zweite Kothausleerung statt, die Flüssigkeit wird absorbirt und alles Salz findet sich im Harne.

Am überzeugendsten wird der Versuch, wenn man dem Kochsalze in diesem Falle das gewönliche Blutlaugensalz substituirt; der erste Harn, welcher nach der Einspritzung gelassen wird, enthält oft schon nach 15 Minuten eine so reichliche Menge Blutlaugensalz, dass bei Zumischung von Eisenoxydsalzen ein starker Niederschlag von Berlinerblau entsteht.

Es ist eine sehr bekannte Erfahrung, dass bei gesunden Individuen, nach dem Trinken von frischen Brunnenwasser, eine sehr rasche Harnentleerung erfolgt. Ganz anders verhält es sich mit Wasser, dessen Salzgehalt dem des Blutes gleich ist; setzt man dem Brunnenwasser nur $^1/_{100}$ Kochsalz zu, so findet auch nach zwei Stunden, selbst wenn 3—4 Gläser von diesem Wasser getrunken werden, noch keine Harnentleerung statt. Eine dritte Wirkung zeigt das Wasser, wenn es etwas mehr Salz enthält als Blut, wie z. B. die gewöhnlichen, selbst schwachen Salzsoolen, denn in diesem Falle findet nicht allein keine Harnsecretion statt, sondern es tritt Wasser aus den Blutcanälen in den Darmcanal, das mit der Salzlösung durch den Mastdarm aus dem Körper tritt; es erfolgt Purgiren, welches, wenn die Salzlösung einigermaassen concentrirt war, von Drust begleitet ist.

Unter den Producten des Lebensprocesses, welche mit den löslichen, phosphorsauren Salzen durch die Nieren aus dem Körper treten, befinden sich nun zwei organische Säuren, die Harnsäure und Hippursäure, welche beide die Fähigkeit besitzen, sich in das Natron oder Kali der phosphorsauren Alkalien zu theilen, und in dieser Verbindung eine grössere Löslichkeit empfangen, als sie bei der Temperatur des Körpers für sich besitzen. Es ist einleuchtend, dass durch das Hinzutreten und die Einwirkung dieser beiden Säuren auf das phosphorsaure Natron, ein saures Natronsalz dieser Säuren auf der einen, und saures, phosphorsaures Natron auf der andern Seite entstehen, und demgemäss der Harn eine saure Reaction erhalten muss.

Die Gegenwart dieser beiden Säuren im Harn ist aber nicht der einzige Grund seiner sauren Beschaffenheit.

Nach dem Vorhergehenden müsste man alle in den Speisen genossenen löslichen Salze, sowie eine gewisse Portion des in sauren Flüssigkeiten nicht unlöslichen phosphorsauren Kalks und der Bittererde, die letztern nach dem Verhältniss ihrer Löslichkeit in saurem, phosphorsaurem Natron, in dem Harne, die andern unlöslichen Salze in den Fäces wieder finden, und zwar, wenn wir uns denken, die Speisen würden in Sauerstoffverbindungen verwandelt, oder, was dasselbe sagen will, sie würden im Körper verbrannt, so müssten wir in dem Harn alle löslichen Salze ihrer Asche und in den Fäces die unlöslichen Salze haben. Vergleichen wir nun die Zusammensetzung der Asche des Blutes oder der Speisen, die darin enthaltenen Salze nämlich, mit denen des Harns, so ist der Unterschied, was den Gehalt beider an schwefelsauren Salzen betrifft, in die Augen fallend.

Nach den Aschenanalysen der Samen des Weizens und Roggens dürfte der Harn bei einer Nahrung, die aus Brot besteht, keine Spur eines schwefelsauren Salzes enthalten, in dem Harne eines mit Erbsen oder Bohnen gemästeten Thieres müssten sich schwefel- und phosphorsaure Salze im Verhältniss wie 9 : 60 befinden. Da zuletzt das Fleisch kein lösliches, schwefelsaures Alkali enthält, indem Fleischbrühe durch Barysalze keinen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt giebt, so müsste der Harn fleischfressender Thiere ebenfalls frei von löslichen, schwefelsauren Salzen sein. Es zeigt sich aber ganz im Gegentheil, dass der Harn des Menschen, nach den besten darüber angestellten Analysen, ein weit grösseres Verhältniss von schwefelsauren Salzen, als wie die Speisen enthält, ja dass die Menge der aufgenommenen Schwefelsäuren in vielen Fällen gleich oder grösser sein müsste, als die in den Speisen genossene Phosphorsäure.

Der Kleber, der Pflanzenkäse, das Fleisch, das Eiweiss, das Fibrin und die Knorpel und Knochen enthalten Schwefel in einer ganz andern Form, wie in seinen Sauerstoffverbindungen; dieser Schwefel tritt in ihrer Fäulniss als Schwefelwasserstoff aus, er tritt an die Alkalien, bei der Einwirkung derselben auf diese Thiersubstanzen, und kann aus diesen Auflösungen durch stärkere Säuren als Schwefelwasserstoff erhalten werden. Wir wissen nun, aus den Versuchen von Wöhler, dass sich die löslichen Schwefelmetalle, Schwefelleber z. B. im Organismus oxydiren und in schwefelsaures Kali umwandeln, und es kann keinen Zweifel unterliegen, dass der Schwefel der in den Speisen genossenen Blutbestandtheile, oder was das nämliche ist, der Schwefel der umgesetzten Gebilde, in Folge des im Respirationsprocesse aufgenommenen Sauerstoffs, zuletzt in Schwefelsäure übergeführt wird, und in dem Harne in der Form von schwefelsaurem Salze erscheinen muss, wodurch die ursprünglich in den Nahrungsmitteln enthaltene Menge dieser Salze vergrössert wird. Die alkalische Basis nun, welche wir mit dieser Schwefelsäure im Harn vereinigt finden, wird derselben durch die löslichen, phosphorsauren Alkalien geliefert, die im Folge der entzogenen Basis in saure Salze verwandelt werden.

Durch diese Betrachtungen über die Ursache der sauren Reaction des Harns, ist L. auf die Darstellung einer künstlichen Harnflüssigkeit geführt worden, welche selbst beim Ausschluss der Schwefelsäure die Eigenschaften der natürlichen besitzt.

Löst man nämlich in einem Pfunde Wasser 40 Gran trocknes, phosphorsaures Natron (oder 90 Gran krystallisirtes) auf, so erhält man eine Flüssigkeit von alkalischer Reaction; setzt man derselben 15 Gran Harnsäure u. 15 Gran Hippursäure hinzu und erwärmt, so lösen sich beide vollkommen auf, und diese Auflösung erhält hiervon eine starke saure Reaction. Bei 37—38° (der Blutwärme) setzt sich aus derselben keine Spur Harnsäure ab, ja erst einige Stunden nach dem völligen Erkalten beobachtet man einen Absatz von natronhaltiger Harnsäure, der ganz die Form von Harnsäure besitzt, die sich nach langem Stehen aus dem Harn absetzt. Nach 24 Stunden

Digitized by Google

gesammelt, wog der Absatz 7½ Gran, es blieben mithin 22½ Gran der zugesetzten organischen Säuren gelöst. Verdünnte Mineralsäuren brachten in der abfiltrirten Flüssigkeit sogleich einen Niederschlag von Harnsäure hervor. (Der Schluss folgt.)

Ueber die organischen Säuren der *Lactuca virosa* und *sativa*, von Köhnke.

Gegen die Eigenthümlichkeit der sogenannten Lactucasäure Pfaff's sind schon mehrfach gerechte Zweifel erhoben worden. Der Verfasser hat dieselben zu heben gesucht und gefunden, dass die frische Pflanze keine Oxalsäure, aber Aepfelsäure und Bernsteinsäure enthält, dass sich dagegen merkwürdigerweise im Lactucarium keine Bernsteinsäure, sondern Oxalsäure findet. Die Versuche des Verfassers sind folgende:

Die frische ganze Pflanze des Giftlattichs wurde zerschnitten, mit warmem Wasser mehrere Stunden digerirt, einige Zeit gekocht, ausgepresst und filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgesüsst, noch feucht mit destillirtem Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die erhaltene gefärbte Säure wurde bei mässiger Wärme eingedampft und gestand am Ende zu einer steifen Gallerte. Durch vorläufige Versuche ergab es sich, dass die Säure in Weingeist löslich, die gallertartige Substanz unlöslich war. Demzufolge übergoss man das Ganze mit starkem Weingeist und erwärmte, worauf sich die gedachte Substanz in weisslichen aufquellenden Klümpchen abschied. Diese klümperige Masse getrennt, löste sich schwer in Wasser, sehr leicht in verdünnter Salzsäure, aus welcher Auflösung sie durch Sättigung der Säure mit Aetzammoniak voluminöss gefällt wurde. Getrocknet erschien sie hornartig von schmutzig gelblicher Farbe, und war nun völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

Die saure weingeistige Lösung, die noch sehr gefärbt erschien und mit gereinigter Thierkohle behandelt, wenig entfärbt werden konnte, versetzte man mit Wasser, destillirte den Weingeist bei sehr gelinder Wärme ab, mischte den Rückstand mit mehr Wasser, sättigte mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch die Flüssigkeit bedeutend entfärbt und etwas kohlensaurer Kalk abgeschieden wurde, filtrirte und dampfte ein, worauf ein saures krystallinisches Ammoniaksalz erhalten wurde, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Aetzammoniak in sehr weissen verworrenen Massen erhalten wurde. Die gewonnenen Laugen lieferten nochmals, nachdem sie mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt u. die Säure mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt worden, etwas saures Ammoniaksalz.

Sämmtliche Salze löste man in Wasser, fällte abermals mit Bleiessig, sammelte den Niederschlag, süsste aus und zerlegte selbigen

Digitized by

mit Schwefelwasserstoff, worauf die wasserhelle Säure zu einem gewissen Grade verdampft, in der gewöhnlichen Sommerwärme hingestellt wurde. Nach Verlauf von 14 Tage hatten sich viele Krystalle gebildet, die nach abermaligen 14 Tagen, unterdess die Lösung bis ungefähr auf die Hälfte verdampft war, sich bedeutend vermehrt und vergrössert hatten, und sich nun nach vorsichtiger Sammlung und Abspülung mit kaltem Wasser theilweise als prismatische dreiseitige Säulen mit abgestumpften Enspitzen, dagegen diejenigen, welche an den Wandungen der Schale gesessen, als schmetterlingsflügelförmige Krystallisationen zeigten. Diese Krystalle, in Weingeist gelöst und krystallisirt, alsdann in Wasser gelöst und umkrystallisirt, erschienen als farblose regelmässig prismatisch tafelförmige Krystalle.

Die zurückbleibende sehr saure Flüssigkeit wurde mit Wasser gemischt und mit Schwefelbaryum und zuletzt mit etwas kohlensaurem Baryt gesättigt, hierauf das auflösliche Barytsalz vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Säure eingedampft. Dieselbe war unkrystallisirbar, liess sich indess bei einer mässigen Wärme nach mehreren Wochen eintrocknen und erschien nun in der Gestalt eines weissen verwitternden Salzes. Diese ausgetrocknete Säure in einer Glasröhre erhitzt, zersetzte sich unter Aufschäumen u. Entwicklung von stechend sauren Dämpfen, die sich zum Theil an den kalten Wänden der Röhre zu einem Sublimat (Maleinsäure) absetzten, im Rückstande blieb eine weisse Kruste von saurer Beschaffenheit (Fumarsäure). Sie war folglich Aepfelsäure. Zur weitern Bestätigung löste man die Säure in Wasser und versetzte die Lösung mit Chlorkalium, eine andere Probe mit Kalkwasser, beide jedoch ohne Veränderung; essigsaure Bleilösung brachte sogleich einen käsigen Niederschlag hervor, der beim Sieden im Wasser zu einer harzähnlichen Substanz schmolz.

Der bei der Sättigung mit Schwefelbaryum und kohlensaurem Baryt gebildete und gesammelte Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, filtrirt und die erhaltene Säure mit Kalkmilch übersättigt und kochendheiss filtrirt. Das Filtrat verdampft gab wenige kleine Krystalle, die sich dadurch auszeichneten, dass sie, in einer Glasröhre erhitzt, sich zersetzten unter Entwicklung von hustenerregenden starken Dämpfen und Absetzung eines sauren Sublimats. Der Rückstand von der Behandlung mit Kalkmilch verhielt sich folglich als citronensaure Kalkerde, woraus eine geringe Menge reine Citronensäure krystallisirt werden konnte. Das Kalksalz wurde zu diesem Behufe mit Schwefelsäure vorsichtig und genau zerlegt, das Filtrat jedoch zuvor noch auf Weinsteinsäure und Oxalsäure geprüft. Eine Probe desselben mit Aetzammoniak gesättigt und mit Chlorcalcium und Chlorammoniumlösung versetzt, gab keine Trübung; eine mit Aetzammoniak ein wenig übersättigte Probe mit Gypssolution versetzt, gab selbst nach längerer Zeit keine Veränderung; eine neutrale Probe mit Chlorcalcium und Aetzammoniak gekocht, sogleich einen pulverigen weissen Niederschlag.

Digitized by Google

Die zuerst erhaltene Säure in prismatisch tafelförmigen Krystallen wurde einer genauern Untersuchung unterworfen und demzufolge in einer Glasröhre erhitzt, worauf sie sich völlig verflüchtigte unter Entwicklung von starken, unwillkürlich zum Husten reizenden Dämpfen und Absetzung eines Sublimats, ähnlich dem des bereits gedachten Kalksalzes. Mit Chlor und Salpetersäure behandelt, lieferten die Krystalle die nämliche Säure wieder.

Die Löslichkeit der Säure in Wasser und Alkohol ergab, dass 2 Theile Alkohol, 3 Theile heisses und 24 Theile kaltes Wasser erforderlich seien.

Eine Probe derselben wurde nunmehr in Wasser gelöst und vorläufige Reactionen mit den von Pfaff angegebenen Reagentien vorgenommen. In neutralem schwefelsaurem Eisenoxydul entstand sogleich eine bräunliche starke Trübung; essigsaure Talkerdelösung verhielt sich indifferent; schwefelsaure oder essigsaure Kupferlösung blieben ebenfalls unverändert, wurden indess mit hellblauer Farbe gefällt, wenn die Säure mit Aetzammoniak neutralisirt war. Die im Wasser gelöste und mit Aetzammoniak neutralisirte Säure verwandte man ferner zu folgenden Reactionen: essigsaure Baryt- und Kalklösung, so wie Gypslösung indifferent; essigsause Bleilösung einen Niederschlag, der in der freien Säure, verdünnter Salpetersäure und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich war; salpetersaure Silberlösung einen pulverigen Niederschlag, der in Aetzammoniak und Salpetersäure löslich war; Sublimatlösung keine Veränderung, dagegen salpetersaure Quecksilberoxydullösung einen reichlichen käsigen Niederschlag; Eisenchlorid einen bräunlichen voluminösen Niederschlag und essigsaure Zinklösung einen weissen Niederschlag, der in vielem heissen Wasser löslich war.

Nach diesen vorläufigen Reactionen scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, dass die eigenthümliche Säure der Pflanze Bernsteinsäure sei.

Lactuca sativa wurde auf dieselbe Weise wie *Lactuca virosa* behandelt und gab merkwürdigerweise dieselben Resultate, bis auf die Ausbeute an Bernsteinsäure und Aepfelsäure. 100 Pfd. frische *Lactuca sativa* gaben 122 Gr. Bernsteinsäure und 11 Drachmen ausgetrocknete Aepfelsäure; 50 Pfd. frische *Lactuca virosa*, 28 Gr. rein krystallisirte Bernsteinsäure und 3 Drachmen ausgetrocknete Aepfelsäure.

Eine aus obiger Pflanze bereitetes *Extractum Lactucae virosae*, wovon 20 Pfd. frisches Kraut 1 Pfd. Extract gegeben hatten, lieferte auf ähnliche Art, wie das Kraut behandelt, annähernd bestimmt per Unze 1 Gran Bernsteinsäure. Hierbei wurden ebenfalls wiederholte Reactionen auf Oxalsäure ausgeführt, indess keine nachgewiesen.

Nach den neuesten Analysen ist stets eine oxalsaure Verbindung in dem *Lactucarium* enthalten; K. überzeugte sich davon durch ein durch den Handel bezogenes *Lactucarium anglicum*, welches durch Ausziehen mit kochendem Wasser, Behandeln der Lösung mit

Digitized by

Bleiessig und Zersetzung diese Bleisalzes vermittelts Schwefelwasserstoffs, die Säure in vorherrschender Menge und in schönen prismatischen Nadeln lieferte, ausserdem Citronen- und Aepfelsäure, indess Bernsteinsäure konnte, selbst das *Lactucarium* zu 2 Unzen angewandt, nicht nachgewiesen werden.

Um also zu sehen, ob die Oxalsäure vielleicht in der *Lactuca* als oxalsaurer Kalk vorhanden und deshalb durch Wasser nicht ausziehbar sei, so verwandte man noch einige Pfunde getrocknete Pflanze, von der blühenden *Lactuca sativa* gesammelt, und verfuhr folgendermaassen. Die zerschnittene Pflanze wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser warm behandelt, hierauf ausgepresst, filtrirt und die vorherrschende Säure mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, alsdann aufgekocht, wiederum filtrirt, mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag ausgesüsst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, welche Operation noch einmal wiederholt werden musste. Zum Schluss liess man die verdünnte und farblos erhaltene Lösung eindampfen und stellte sie nun an einen warmen Ort. Es wurde nach längerer Zeit ein krystallinisches Gemenge in einer syrupartigen Flüssigkeit erhalten, welches vorsichtig gesammelt, auf Fliesspapier gesammelt und umkrystallisirt unregelmässige prismatische Krystalle gab.

Eine Probe der Säure mit Aetzammoniak gesättigt, liess durch Reactionen keine Oxalsäure erkennen, wohl aber Bernsteinsäure und Citronensäure, welche vermittelts Kalkmilch von einander geschieden und durch Kalksalze zersetzt reine krystallisirte Bernsteinsäure und Citronsäure gaben. Die Menge der Bernsteinsäure, die dieses Mal erhalten wurde, war unbedingt grösser als früher. (*Arch. d. Pharm. XXXIX. p.* 153—162.)

Ueber die Salepwurzeln, von Lindley.

Die aus der Levante kommenden Salepwurzeln werden wahrscheinlich von Arten der Gattung *Orchis* selbst gewonnen. Da man über die Natur der Substanz, aus welcher die Salepwurzel vorzugsweise besteht, noch nicht einig ist, so stellte Lindley mikroskopische Untersuchungen an, wodurch er zu einem bessern Resultate gelangt zu sein glaubt, als die Chemiker. Nach Berzelius enthält die Salepwurzel viel Pflanzenschleim, etwas Gummi und Stärke; nach Caventou eine Substanz wie Bassorin, nämlich eine Art Gummi, das aber unauflöslich ist und mit Jod nicht blau wird, wie Stärke; nach Guillemin, Guibourt, Raspail und Payen fast aus lauter Stärke. Lindley's Untersuchungen zeigten, dass sehr wenig Stärke darin ist, und dass man Pflanzenschleim oder Bassorin dafür ansah.

Die Knollen von südafrikanischen Ophryden haben das Ansehen wie mit kleinen Steinchen gefüllte Beutel, besonders von *Disa multifida*. Zerschneidet man einen frischen Knollen von *Satyrium pallidum*, so fällt die Ursache davon in die Augen. Mit dem weichen

Digitized by Google

Parenchym sind eine Menge derber, ovaler Knötchen vermengt, so hell wie Wasser und oft zwanzig Mal grösser, als die darum liegenden Zellen. Diese Knötchen lassen sich leicht von dem Gewebe trennen und sehen dann aus wie vieleckige Steinchen. Sie knirschen zwischen den Zähnen und lassen sich leicht zerschneiden; innerhalb sind sie gleichförmig ohne Schichten; das Gewebe, in dem sie stecken, wird an der Luft oder in Jodauflösung braun. In jeder Zelle ist ein Cytoblast an der Wand, und in den grössern Särke, die sich schnell mit der wässrigen Auflösung des Jods blau färbt. Sonst giebt es keine feste Materie im Parenchym, mit Ausnahme weniger Raphiden.

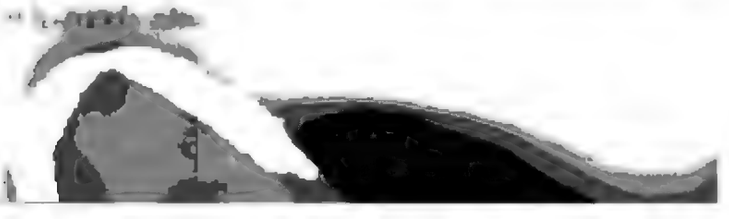
Die Knoten sind kaum auflöslich, verwandeln sich aber im warmen Wasser beim Kochen in eine Art Gallerte mit Glasglanz; an der Luft werden sie bald trocken und braun. Die wässrige Auflösung des Jods wirkt nicht darauf, ausgenommen wenn sie mit Aetzkali oder Schwefelsäure aufgelöst werden, in welchem Falle sie die Farbe des rothen Weins annehmen. Die geistige Auflösung des Jods dagegen macht die Knötchen allmälig amethystblau, dann weinroth (*claret*), welche Farbe jedoch an der Luft bald verschwindet. Blau zeigt sich nicht; es ist mithin keine Stärke, welche auch nie in einer solchen Form vorkommt. Nur die Oelbläschen in der Pomeranzenschale haben einige Aehnlichkeit.

Alle andern Ophrydenknollen sind eben so gebaut, bei *Orchis maculata* findet sich aber mehr Stärke. Die Knoten (*noduli*) fehlen sonderbarer Weise in den Knollen anderer Sectionen dieser Familie. Lindley fand sie sei keiner Art von *Neottia* oder *Arethusa*. Die Zellen der Knollen der neuholländischen Orchideen sind ganz mit Stärke angefüllt, wenigstens bei *Glossodia minor*, *Thelymitra carnea*, *Caladenia testacea*, *Corysanthes bicalcarata*, *Diuris* und *Pterostylis*.

Bei Durchschneidung von Salep aus Ophrydeen mit einem schartigen Messer bemerkte er an einigen Knoten ein körniges Ansehen. An dünnen Schnitten bemerkte er, dass die Knoten auch aus sehr kleinen durchsichtigen Zellen bestanden, dicht an einander lagen, geraspelt aber einige Intercellular-Räume, auch bei einer Vergrösserung von 480 hin und wieder Cytoblasten zeigten.

Salep besteht mithin nicht aus Stärke, sondern aus einer Art Gummi wie Bassorin in zelligen und hornartigen Knoten.

Der Irrthum, dass man sie für Stärke ansah, kommt ohne Zweifel daher, dass die Salepknollen gekocht und gedörrt in den Handel kommen. Dadurch verbreitet sich die aufgelöste Stärke über die Zellen und Knoten. Kommt nun etwas Jod dazu, so wird alles blau. Nimmt man aber dann die Knoten heraus, so sind sie glashell. (*Mitgetheilt durch Dierbach im Arch. d. Ph. XXXIX. p.* 178—180.)



Buttersäure im gegohrenen Gurkensafte, von Marchand.

Der Verf. hat aus dem gegohrenen Gurkensafte die Buttersäure, deren Anwesenheit darin zu vermuthen war, folgendergesalt dargestellt.

Man vermischt den Saft der sauren Gurken mit Kalkhydrat; dabei entwickelt sich eine Menge von Ammoniak, dass sich eben so wie bei den Bohnen und Erbsen aus den stickstoffhaltigen Pflanzentheilen erzeugt, deren Gegenwart zu der Gährung nothwendig ist. Man erhält sogleich einen starken grünen Niederschlag, der aus milchsaurem Kalk und den aufgelösten und aufgeschwemmten Pflanzenstoffen besteht. Die neutralisirte Flüssigkeit wird auf dem Sandbade, dann auf offenem Feuer, aber während fortdauerndem Umrühren auf $\frac{1}{6}$ des Volumens eingedampft, die milchsaure Kalkerde abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure vermischt. Man darf nicht so viel Schwefelsäure anwenden, dass auch die ganze Menge des Kochsalzes, das in der der Flüssigkeit ist, sich zerlegt, und thut besser, eine kleine Menge Buttersäure zu verlieren. Bei der Destillation geht die Buttersäure über, die dann auf bekannte Weise gereinigt werden kann. Am besten kocht man den buttersauren Baryt mit absolutem Alkohol mehrere Male aus, der ihn als ein blendend weisses Pulver zurücklässt und ein zweites, nicht krystallisirendes Barytsalz aufnimmt, welches auch die Krystallisation des buttersauren Salzes hindert, selbst wenn es nicht in einer bedeutenden Menge darin enthalten ist. Es ist zerfliesslich und wird durch eine noch nicht näher bestimmte Säure gebildet, die sich auch bei der Gährung der Erbsen erzeugt. Aus 8 Quart Flüssigkeit wurden 30 Grm. buttersaurer Baryt erhalten, ohne grosse Mühe und Kosten. Aus dem Sauerkraute kann die Buttersäure auf gleiche Weise dargestellt werden. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 506—507.)

Kleinere Mittheilungen.

Zersetzung salpetriger Säure durch glühende Metalle findet nach Marchand nur unvollständig statt, wenn die Hitze nicht sehr stark ist, es entsteht dann Stickstoffoxyd, welches von Kalilauge absorbirt wird und durch Stickstoffgas wieder ausgetrieben werden kann. Leitet man Sauerstoff oder atmosphärische Luft in die Lösung, so wird sie gelb unter Bildung von salpetrigs. Kali. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 492.)

Warburg's Fiebertropfen. Bekanntlich hat Winkler vor einiger Zeit angegeben, dass nach seinen Versuchen dieses Mittel im Wesentlichen ein Angusturaauszug sei. Er hat seine Versuche fortgesetzt und zunächst gefunden, dass die Tinctur keine Rhabarber enthalten könne, weil sie mit Kalkhydrat keine rothe, sondern eine bräunlichgelbe Verbinduug giebt. Verdampft man die Tinctur zur Trockne, kocht den Rückstand mit schwefels. Natron, filtrirt, fällt aus der Lösuug das Chinin durch kohlens. Natron, filtrirt und dampft das Filtrat ab, so zieht Alkohol aus dem Rückstande kein Aloëbitter.

Digitized by Google

Das gefällte Chinin war sehr reichlich und dunkel gefärbt; seine klare bräunlichgelbe Lösung in verdünnter Schwefelsäure trübte sich durch Zusatz von Salpetersäure und setzte nach einiger Zeit ein goldgelbes Pulver ab. Diess spricht nun allerdings dafür, dass die Tinctur, wie MACLAGAN meint, ein Präparat von einem Theile des Bebeerubaums sei und Bebeerin enthalte. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 273—278.)

Geheimmittel gegen die Flechten. BOLLEY hat eine als Waschmittel gegen Flechten sehr wirksame milchige, nach Weingeist und Vanille riechende Flüssigkeit untersucht und gefunden, dass es ein Gemenge von Benzoëtinctur und Wasser, versetzt mit Quecksilbersublimat (etwa ½ Grm. auf 40 Grm.) sei. HERBERGER macht dabei von Neuem auf ein früher sehr theuer verkauftes Pariser Flechtenmittel aufmerksam, welches aus 33 Th. Wasser, ½ Th. Weingeist und ½ Th. concentr. Schwefelsäure bestand. (*Jahrb. für prakt. Pharm. VIII. p.* 278—280.)

Ueber einige Substanzen aus der Chinawurzel. Wenn man nach REINSCH Chinawurzel mit kochendem Alkohol extrahirt, so löst sich darin ein krystallinischer Stoff auf, den der Verf. Smilachin nennt. Erschöpft man den Rückstand mit Weingeist von 40 p. c., um Eiweiss, Gerbstoff, Schleim, Farbstoff zu entfernen, und behandelt dann das Ungelöste mit kaltem, ⅒ Alkohol enthaltenden Wasser, so erhält man eine gelbliche Lösung, welche nach Abfiltrirung des suspendirten Stärkmehls von Jodtinctur röthlich-dunkelbraun gefärbt wird. Durch Abdampfen giebt diese Lösung ein weiches Extract; durch Thierkohle wird die Substanz, welche die Färbung durch Jodtinctur bedingt, ganz abgeschieden. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 291—292.)

Darstellung milchsauren Eisenoxyduls. Nach HAIDLEN thut man am besten, in saurer, mit Milchzucker versetzter Milch durch Zusatz von kohlens. Natron bei 30—40° sich milchs. Natron bilden zu lassen, nach völliger Zersetzung des Milchzuckers durch Erhitzen das Casein zu coaguliren, zu filtriren, die Lösung genau mit kohlens. Natron zu neutralisiren, zur Syrupsconsistenz abzudampfen, mit der 3—4fachen Menge Weingeist von 0,837 zu behandeln, wieder zu filtriren und die erhaltene Lösung mit einer weingeistigen Lösung von Eisenchlorür zu versetzen, deren Menge aus dem verwendeten kohlens. Natron berechnet werden kann. Das milchs. Eisenoxydul scheidet sich in kleinen Kryställchen ab, die man abfiltrirt und 2—3 mal mit Weingeist abwäscht. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. IX. p.* 20.)

Reduction des Chlorsilbers. Nach den Mittheilungen von SCHMIDT, RICKER und HERBERGER ist die von GRÉGORY angegebene Zerlegung des Chlorsilbers durch Kalilauge nur unvollständig. Nach RICKER ist es am besten, 1 Theil Chlorsilber, 1 Th. Kohlenpulver und 2 Th. Salpeter zu mischen, und das Gemenge in kleinen sich rasch folgenden Partien in einen geräumigen, rothglühenden Schmelztiegel einzutragen, darauf noch ¼ Stunde zu glühen, worauf der Regulus ausgegossen werden kann. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 293.)

Befreiung des Essigs von zufälligem Eisengehalte geschieht nach HÄNLE am besten durch Mengung mit Thierkohle (2—3 Unzen auf 100 Maass) und Absetzenlassen. Der Essig wird dadurch zugleich entfärbt,

Man kann ihm aber, wenn es gewünscht wird, durch ein wenig gebrannten Zucker leicht wieder Farbe geben. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. VIII. p.* 294.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

☞ Anstellungsgesuch zweier Pharmaceuten. ☜

Zwei mit den empfehlendsten Zeugnissen versehene Pharmaceuten wünschen zu Neujahr 1845 anderweit placirt zu werden. Gefällige frankirte Offerten ertheilt schnell und kostenfrei das Comptoir von

Clemens Warnecke in ***Braunschweig.***

Im Verlage von **G. P. Aderholz** in **Breslau** ist so eben erschienen:

Das Medicinal-Wesen
des Preussischen Staates;

eine systematisch geordnete Sammlung aller auf dasselbe Bezug habenden gesetzlichen Bestimmungen, insbesondere der in der Gesetzsammlung, in den v. KAMPTZ'schen Annalen und in deren Fortsetzungen durch die Ministerialblätter enthaltenen Verordnungen und Rescripte, in ihrem organischen Zusammenhange mit der früheren Gesetzgebung dargestellt, unter Benutzung des Archivs des Ministeriums der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten,

von

L. von Rönne, Kammergerichts-Rathe. und ***Heinrich Simon,*** Stadtgerichts-Rathe.

Erster Theil. 53 Bogen. gr. 8. Preis 2 Thlr. 22½ Ngr. (18 gGr.)

Preussens Medicinalverfassung erreichte bereits im Anfange des vorigen Jahrhunderts eine verhältnissmässig hohe Stufe und leistet seit ihrer in neuerer Zeit erfolgten Regeneration in allen Zweigen der Staatsarzneikunde Bedeutendes; so weit sich dies aus Gesetzen und Verordnungen entnehmen lässt, giebt dieses Werk hiervon Zeugniss. Der vorliegende erste Band enthält den **allgemeinen Theil** und die **Medicinal-Ordnung,** welchem der zweite und letzte Band, die **Medicinal-Polizei** und die **gerichtliche Medicin** binnen kurzem folgen wird, vollständig und systematisch dargestellt, aus der historischen Grundlage, auf welcher fortgebaut wurde, entwickelt und kritisch beleuchtet. Es soll insbesondere dieser erste Band versuchen, als Handbuch Ersatz zu geben für die fehlende officielle Medicinal-Ordnung, und dürfte bei dem anerkannten Werthe des preussischen Medicinalwesens vielleicht selbst für andere Staaten nicht ohne Interesse sein.

Dieses Werk bildet eine Abtheilung der „Verfassung u. Verwaltung des Preussischen Staates", deren bereits erschienenen Bände durch hohes Ministerial-Rescript in den Amtsblättern empfohlen worden sind.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

(*Hierbei eine Beilage von H. L. BRÖNNER in Frankfurt a. M.*)

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

9. Octbr. 1844. № 43.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchung der Rhabarberwurzel, von SCHLOSSBERGER und DOEPPING. — Ueber die Constitution des Harns der Menschen und fleischfressenden Thiere, von J. LIEBIG. — Neue Säure im Menschenharn, von W. HEINTZ. — Atomgewicht des Zinks, nach AXEL ERDMANN.

KL. MITTH. Verfälschte Salpetersäure. — Darstellung von doppelsauren Natron. — Firniss zum Ueberschreiben der Standgefässe von HENSLER. — Glas- und Porcellankitte. — Steinkitt. — Trockne Hefe, nach HENSLER. — Analyse des sogenannten Belugensteins. — Cyanoxysulfid. — Coumarin in der *Asperula odorata*. — Darstellung des Alaunpyrophors nach ELSNER. — Gefährlichkeit des Pyrophors aus Brechweinstein.

Untersuchung der Rhabarberwurzel, von SCHLOSSBERGER u. DOEPPING.

Eine historische Einleitung führt die Verfasser zu dem Resultate, dass unsere Kenntniss der Rhabarberwurzel und ihrer wirksamen Bestandtheile noch keineswegen genügend und also eine neue Untersuchung wünschenswerth sei. Diese Untersuchung wurde von den Verf. folgendermaassen ausgeführt:

Wird pulverisirte Rhabarber mit 60—80procentigem Weingeist übergossen, so färbt sich dieselbe intensiv braungelb, indem sie eine ansehnliche Menge löslicher Bestandtheile aus derselben aufnimmt. Wird der geistige Auszug nach einiger Digestion stark ausgepresst und der Rückstand von Neuem mit Weingeist digerirt, so wird dasselbe abermals stark gefärbt; wiederholt man die Operation des Auspressens und Ausziehens oftmals, so bleibt der Rückstand nur schwach gelblich gefärbt zurück und besitzt nicht mehr den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Rhabarber, selbst nicht, wenn sie erwärmt wird. Das weingeistige Extrahiren hat vor dem Ausziehen mit Wasser oder Alkalien den Vortheil, dass Pektin, Gummi u. manche Salze nicht mit in Lösung kommen.

Der weingeistige Auszug besitzt den eigenthümlichen Rhabarbergeschmack in hohem Grade, besonders wenn der Weingeist davon ab-

gedunstet worden ist. Der so erhaltene gelbbraune, zur Extractconsistenz abgedampfte Rückstand des Alkoholauszugs giebt an Wasser einen Theil ab, der andere Theil, der die Eigenschaften eines Harzgemenges vollständiger besitzt, bleibt ungelöst.

I. Der in Wasser unlösliche Theil des weingeistigen Extracts wurde im Wasserbade zur Trockne abgedunstet, in der kleinstmöglichen Menge von Weingeist von 80 p. c. gelöst, und diese Lösung so lange mit Aether versetzt, als ein Niederschlag entstand.

Der letztere besass eine graubraune Farbe und flockiges Ansehen; von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mit Aether ausgewaschen und zwischen Druckpapier ausgepresst, war er gelbbraun gefärbt. Von Neuem mit 80procentigem Weingeist behandelt, wurde ein Theil (α) davon aufgenommen, während ein anderer β zurückblieb; der Rückstand (β) war sehr wenig löslich in heissem Weingeist, Aether, kaltem und heissem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Kali mit brauner Farbe, und wurde daraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Man suchte denselben durch Lösung in Kali, Ausfällen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser, bis keine Schwefelsäure durch Baryt mehr nachzuweisen war, zu reinigen. Seine übereinstimmende Zusammensetzung mit einem Harz der Rhabarber, und seine Aehnlichkeit mit den unter dem Namen von Apothema begriffenen Stoffen, bewogen, denselben Aporetin der Rhabarber zu nennen. Es ist durch die angeführten Eigenschaften erkenntlich, hat getrocknet eine schwarze glänzende Farbe, ist leicht pulverisirbar, und zersetzt sich beim Erhitzen auf Platinblech, ohne zu schmelzen. Besteht aus 58,89 C, 4,35 H, 36,76 O.

Der von dem Aporetin durch Weingeist getrennte Theil α des durch Aether erzielten Niederschlags gab, getrocknet und zerrieben, ein gelbbraunes Pulver von folgenden Eigenschaften: es ist äusserst schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist und Alkalien, aus letzterer Lösung wieder mit gelber Farbe, fällbar durch Mineralsäuren, in Essigsäure mit gelber Farbe löslich. Seine Verbindungen mit Alkalien sind intensiv rothbraun; auf Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Entwicklung gelber Dämpfe und unter Verbreitung eines schwach rhabarberähnlichen Geruchs und hinterlässt zuletzt kaum Spuren von Asche. Was die gelben Dämpfe betrifft, die es beim Erhitzen ausstösst, so schienen sie einen Gehalt an der später zu beschreibenden, eigenthümlichen Säure anzudeuten, allein alle Versuche, letztere davon abzuscheiden, hatten keinen Erfolg. Sein Geschmack zeigte keine Aehnlichkeit mit dem der Rhabarber. In concentrirter Schwefelsäure löste es sich, und wurde daraus durch Wasser wieder in gelben Flocken gefällt. Die gelbe Farbe, die es in diesem seinem frischgefällten, feuchten Zustande besitzt, liessen es in vielen der oben angegebenen Abhandlungen mit der Chrysophansäure confundiren, um so mehr, als es auch die Eigenschaft mit letzterer theilt, durch Alkalien eine rothe Färbung anzunehmen, die freilich

stark ins Braune zieht. Wegen letztern Verhaltens nennen es die Verf. Braunharz der Rhabarber (Phaeoretin). Es besteht aus:

C	58,40	59,86	59,73	16	60,27
H	4,97	5,15	5,15	8	4,95
O				7	34,46
					100,00

Eine bei 100° getrocknete Bleiverbindung enthielt 64,53 SbO 20,4 C, 1,6 H — scheint also keine stöchiometrische zu sein.

Wird die ätherische Lösung des Harzes, aus welcher das Aporetin und Phaeoretin ausgeschieden sind, durch Destillation vom Aether befreit, der Rückstand wieder zur Trockne verdunstet, zerrieben, in der kleinst möglichen Menge Weingeist gelöst und abermals mit Aether versetzt, so lange als etwas daraus niederfällt, so scheidet sich noch eine Quantität eines in Aether unlöslichen, in Weingeist aber löslichen Harzes ab, welches aber nicht von dem Phaeoretin verschieden ist.

Die von dieser Beimengung von Phaeoretin befreite und durch Filtration reiner erhaltene ätherische Flüssigkeit hinterliess beim Abdestilliren des Aethers einen harzartigen Rückstand, der abgedunstet und zerrieben nochmals mit Aether behandelt wurde, so lange dieser Etwas auflöste. Es blieb hierbei ein schwarzbrauner, körniger Rückstand, und der Aether färbte sich intensiv rothgelb. Der körnige Rückstand liess, mit einer geringen Menge Alkohol vermischt, den oft erwähnten gelben Körper fallen, während die Mutterlauge grösstentheils aus Phaeoretin bestand. Der helle Körper wurde durch Umkrystallisation von beigemengtem Harz gereinigt.

Von der intensiv rothgelb gefärbten ätherischen Lösung wurde durch Destillation der Aether wieder theilweise entfernt, und der Rückstand in einer Pocellanschale, welche genau verschlossen werden konnte, der Ruhe überlassen. Nach einigen Tagen war beinahe die ganze Masse in der Schaale zu einem krystallinischen Brei erstarrt. Zusatz von ein wenig Aether liess die Krystalle von ihrer Mutterlauge durch Filtration befreien; sie wurden daher öfters mit letzterem ausgewaschen, in welchem sie im isolirten harzfreien Zustande nur in geringer Quantität löslich waren. Das ätherische Filtrat setzte beim weitern Stehenlassen wieder einige Krystalle ab.

Nachdem keine krystallinische Abscheidung aus der ätherhaltigen Mutterlauge mehr erfolgte, wurde die letztere abgedunstet, und zwar zur völligen Trockne. Die hierbei erhaltene Substanz bot wiederum alle Eigenschaften eines Harzes dar. Mit Kali und Ammoniak geht dieses in Aether lösliche Harz prachtvoll purpurrothe, in Wasser leicht lösliche Verbindungen ein, weshalb es die Verf. Erythroretin nennen. Zerrieben stellt es ein gelbes Pulver dar, dessen Farbe der der Rhabarber ähnlich ist.

Getrocknet löst sich das Erythroretin ziemlich schwierig in Aether und Essigsäure, nicht in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure; es ist leicht löslich in Weingeist; aus seinen alkalischen Verbindungen

wird es von Säuren in gelben Flocken gefällt, die sich bald zusammenballen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit gesättigt braunrother Farbe, und wird beim Verdünnen mit Wasser in gelben Flocken präcipitirt. In Wasser löst es sich wie das Phaeoretin in sehr kleiner Quantität, dieses schwach gelb färbend. Auf Platinblech erhitzt, stösst auch es gelbe Dämpfe aus und giebt eine schwer verbrennliche Kohle, die fast keine Asche hinterlässt. Sein Geschmack ist sehr unbedeutend. In Ammoniak gelöst, giebt es mit Bleizucker ebenfalls eine violettrothe, in Wasser unlösliche Bleiverbindung. Aber beim Auswaschen veränderte sich der so erhaltene Niederschlag ganz sichtlich durch die Kohlensäure der Luft, indem er sich auf seiner Oberfläche mit einer weissen Schicht von kohlensaurem Bleioxyd überzog.

Das Erythroretin besteht aus:

C	63,08	62,94	19	63,96
H	5,46	5,72	9	4,98
O			7	31,06
				100,00

Die Bleiverbindung enthielt 69,27 PbO, 16,8 C, 1,4 H erlaubte also auch keinen Schluss auf die Constitution.

Der gelbe, krystallinisch körnige Körper, der sich aus der ätherischen Lösung des Harzes zu wiederholten Malen abgeschieden hatte, und den auch schon mehrere andere Chemiker unter den verschiedensten Namen (Rhein, Rheumin, Rhabarbersäure, Rhabarbergelb etc.) beschrieben hatten, besass in seinem ganz reinen Zustande folgende Eigenschaften:

Er ist eine schwierig krystallisirende, meist in körnigen Zusammenhäufungen sich ausscheidende, schön und rein gelbe Materie, geschmacklos, ohne Geruch, im Aether selbst beim Kochen nicht leicht löslich, obgleich ihn stark färbend, in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslicher in kochendem Wasser, wobei auch dieses hochgelb gefärbt wird; in heissem 80procentigem Weingeist ziemlich löslich; sehr schwer löslich in Essigsäure und verdünnter Mineralsäure, während ihn Vitriolöl mit prächtig rother Farbe aufnimmt, durch Verdünnen mit Wasser aber wieder in gelben Flocken ausfallen lässt; Alkalien lösen ihn leicht, mit der Farbe der schönsten rothen Tinte, und zwar mit solcher Intensivität, dass, wie schon Brandes und Geiger bemerkten, dieser Farbstoff eines der empfindlichsten Reagentien auf Alkalien ist. Durch concentrirte Salpetersäure wird er mit gelber Farbe aufgenommen, durch Erhitzen damit zum Theil verändert, was sich durch die veränderte Farbe nach der Uebersättigung mit Ammoniak zu erkennen giebt. Ganz im Widerspruche mit der Behauptung von Jonas konnten die Verf. nicht finden, dass Zucker das Auflösungsvermögen des Wassers für diesen Stoff steigere. Wird die Verbindung des gelben Körpers mit Kali zur Trockne verdunstet, so geht die rothe Farbe durch Violett in schönes Blau über, indem sich eine unlösliche blaue Verbindung ausscheidet, die durch Zusatz von Was-

Digitized by Google

ser aber ihre frühere rothe Farbe wieder gewinnt. Auf Platinblech erhitzt, verdampft derselbe grossentheils in gelben Dämpfen, die sich an kalten Objecten zum Theil als gelber Anflug festsetzen; eine Quantität des Körpers wird aber hierbei immer verkohlt.

Eine Lösung dieses Körpers in Alkohol mit weingeistigem Bleiessig versetzt, setzt ein weisses Pulver ab, welches durch Kochen mit Wasser verschwindet, indem sich eine karminrothe Gallerte abscheidet.

Alle diese Reactionen zeigen merkwürdigerweise die grösste Uebereinstimmung mit der von Rochleder und Heldt aus der Parmelia dargestellten Chrysophansäure. In der That gab die Analyse auch 68,69 C, 4,24 H. Die grossen Abweichungen in Branders' und Leber's Analysen der sogenannten Rhabarbersäure rühren wohl von unvollständiger Verbrennung her.

Gestützt auf die Eigenschaften der Chrysophansäure und namentlich auf die Festigkeit, mit der ihre Elemente gebunden sind, haben die Verf. eine kürzere Methode ihrer directen Darstellung dadurch zu erreichen gesucht, dass sie nach Analogie der Alizarinbereitung durch Verkohlen der feingepulverten Rhabarber mit concentrirter Schwefelsäure die selbst diesem mächtigen Agens widerstehende Substanz zu isoliren strebten. Die Erfolge waren im Ganzen wenig entsprechend. Man erhielt zwar bei einer derartigen Verkohlung durch Extraction der Kohle mit Weingeist und Abdestilliren des letztern eine nicht ganz unbeträchtliche Menge dieser gelben Substanz, aber erstens hing ihr auch bei dieser Bereitungsart eine ziemliche Quantität des Erythroretins an; zweitens aber und hauptsächlich war es ausserordentlich schwer, auch nur einigermaassen die Quantität des zur vollständigen Verkohlung der Harze u. s. w. gerade nöthigen Vitriolöls im Voraus zu bestimmen.

Ein dritter Darstellungsversuch reiner Chrysophansäure trug noch weniger gute Früchte. Es beruhte derselbe auf dem Gedanken, bei der theilweisen Sublimirbarkeit der Säure sie auf dem Wege trockener Destillation zu gewinnen. Aber es entwickelten sich, bald nachdem eine Quantität Wasser und gelber Dämpfe (von der Säure herrührend) sich gezeigt hatten, brenzliche Producte in solcher Menge, dass das Destillat wohl viel schwieriger noch zur Erlangung reiner Chrysophansäure hätte verwendet werden können, als selbst die rohe Rhabarber. Der gelbe Theil des Destillats zeigte in mehrern Beziehungen unverkennbar die Reaction von unreiner Chrysophansäure, z. B. gegen Alkalien.

II. Untersuchung des von Wasser gelösten Theils des weingeistigen Rhabarberextracts.

Der in Wasser lösliche Theil des weingeistigen Rhabarberextracts stellt nach der Filtration eine klare, bräunlich rothe Flüssigkeit dar, die in hohem Grade den nauseobittern Geschmack und Geruch der Rhabarber besitzt. Behandelt man dieselbe mit einem Ueberschuss von Glaubersalz, so scheidet sich aus ihr noch eine reichliche Menge von Harz aus, das, wie so oft, durch Vermittlung anderer Materien in Wasser gelöst war; doch konnte die Behandlung mit schwefelsau-

rem Natron, so oft und lange man auch das Schütteln damit wiederholte, und einen so grossen Ueberschuss des Salzes man auch anwandte, eine vollständige Abscheidung des Harzes nicht erzielen; durch einen Zusatz von Schwefelsäure liess sich nämlich immer noch ein flockiger Absatz von Harz in der Flüssigkeit bewirken. Das so abgeschiedene Harz unterschied sich nach seiner Trennung vom Glaubersalz in Nichts von dem oben geschilderten Phaeoretin, ausser etwa durch einen Rückhalt von Chrysophansäure und in Aether löslichem Harz (Erythroretin). In der mit Glaubersalz lange geschüttelten Flüssigkeit giebt Eisenchlorid einen bedeutenden, schwarzen Niederschlag, der, da er auch nach Digestion mit thierischer Haut, welche allen Gerbstoff abschied, sich noch zeigte, die Anwesenheit der Gallussäure neben Gerbsäure erwies. Digerirt man die mit Glaubersalz behandelte Lösung, nachdem sie durch Filtration von dem Salze und dem abgeschiedenen Harze getrennt ist, mit gebrannter Bittererde, verdampft zur Trockne und behandelt mit starkem Weingeist, so färbt sich dieser stark roth; die Lösung ist frei von Gerbsäure und Gallussäure, und hinterlässt beim Abdunsten eine rothbraune, gelind bitter, aber nicht nach Rhabarber schmeckende Extractmasse, die sich mit grosser Leichtigkeit und vollständig in Wasser löste, und aus der Lösung eines Kupferoxydsalzes, nach Zusatz von Kali, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst war, schon in der Kälte Kupferoxydul, leicht erkennbar durch die rothe Farbe, in Menge ausschied.

Diese Reaction liess die Gegenwart von Zucker, welchen schon Meissner und Brandes in der Rhabarber gefunden hatten, mit ziemlicher Sicherheit voraussetzen; zu der Bestätigung dieser Vermuthung wurde ein Theil des Extracts in Wasser gelöst und mit Hefe vermischt; alsobald begann eine lebhafte Gährung und Kohlensäure entwickelte sich in reichlicher Menge.

Fett und Wachs, die in mehreren Analysen angeführt werden, sind als in sehr geringer Menge darin vorhandene Beimengungen nicht unwahrscheinlich, die Verf. hatten aber nirgends Gelegenheit, sich von ihrem wirklichen Vorhandensein in der Rhabarber zu überzeigen; vielleicht finden sie sich nicht in allen Sorten von Rhabarber.

Hingegen fanden sie Stärkmehl und Pektin in reichlicher Menge; den grossen Gehalt an Pektin hielt Henry in seiner Analyse der Wurzel von *Rheum australe* für Folge eines derselben ungünstigen Klimas (sie war in Frankreich gezogen worden); die Verf. erhielten auch mit der besten moscowit. Rhabarbersorte reichliche Gallerten.

Da die organische Säure in der Rhabarber, die alle bisherigen Analysen derselben anführen, durch die Einäscherung zerstört wird, suchte man durch Behandlung derselben mit verdünnter Salzsäure ihre Verbindung aufzunehmen; die Lösung gab, mit Ammoniak neutralisirt, einen reichlichen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Schwefelsäure digerirt wurde; das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt (wo sich noch eine reichliche Menge Gyps und etwas klee-

Digitized by Google

saurer Kalk abschied), gab nach wiederholtem Filtriren mit schwefelsaurer Talkerdelösung reichliche Fällung. Aepfelsäure, die man als Bestandtheil mehrerer Rhabarberarten angegeben liest, konnte man weder in der salzsauren Lösung, aus welcher durch Ammoniak der oxalsaure Kalk abgeschieden worden, noch in dem Niederschlage entdecken; auch in dem wässrigen Auszuge der Rhabarber nicht.

Wird Rhabarber eingeäschert, so hinterlässt sie eine sehr bedeutende Quantität Asche, von der durch Behandlung mit Wasser ein nur kleiner Theil gelöst wurde. In der wässrigen Lösung der Asche lassen sich bei gehöriger Concentration Kali und Natron, ersteres durch Platinchlorid, letzteres durch das Löthrohr nachweisen. Der in Wasser unlösliche Theil der Asche löste sich fast vollständig (mit Hinterlassung von wenig Kieselerde und Sand) in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Aufbrausen. Nach dem in Rose's analytischer Chemie angegebenen Verfahren liessen sich darin Spuren von Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalk und Magnesia nachweisen. Von unorganischen Säuren fanden sich in der Asche: Schwefelsäure, Salzsäure (Chlor), Phosphorsäure und Kohlensäure. (*Annalen der Chem. u. Pharm. L. p.* 196—223.)

Ueber die Constitution des Harns der Menschen u. fleischfressenden Thiere, von J. Liebig.

(Schluss.)

Was die Ansicht von Berzelius betrifft, dass die Milchsäure das Lösungsmittel des phosphorsauren Kalkes in dem Harn sei, welcher unlöslich werde, sobald man die freie Milchsäure durch Alkohol hinwegnehme, so bedarf es nur der Rückerinnerung an die bekannte Eigenschaft des sauren, phosphorsauren Kalkes, durch Alkohol in Phosphorsäure, die sich in dem Alkohol löst und in gewöhnliche unlösliche Knochenerde zerlegt zu werden, um die Trüglichkeit dieses Schlusses einzusehen. Auf dieser Eigenschaft beruht ja die Reinigung der Phosphorsäure von Kalk. Der Alkohol nimmt aus dem abgedampften Harn Phosphorsäure und Hippursäure, aber keine Milchsäure auf.

Die saure Beschaffenheit des Harns fleischfressender Thiere, sowie des Menschen, beruht, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, auf der Natur der in den Speisen genossenen Basen und auf der besonderen Form ihrer Verbindung. In dem Fleische, Blut und andern Theilen von Thieren, sowie in den Samen der Cerealien und Leguminosen, findet sich kein freies, sondern stets an Phosphorsäure gebundenes Alkali, die in dem Lebensprocess gebildeten Säuren, Schwefelsäure, Hippursäure und Harnsäure theilen sich in dieses Alkali, wodurch eine gewisse Menge Phosphorsäure in Freiheit gesetzt, oder, was dasselbe ist, eine gewisse Menge saures, phosphorsaures Natron, Kalk und Bittererde gebildet werden muss. Je nach der Temperatur

muss die Menge der frei gewordenen Phosphorsäure wechseln; in höherer Temperatur löst das phosphorsaure Natron eine grössere Menge Harnsäure und Hippursäure auf, als in niederer, bei 37—38° mehr wie bei 15°. Daher kommt es denn, dass der Harn zuweilen beim Erkalten Harnsäure oder harnsaures Natron im krystallisirten Zustande absetzt, was natürlich nur insofern geschehen kann, als die Harnsäure das in höherer Temperatur der Phosphorsäure entzogene Natron oder Kali in niederer Temperatur wieder an die Phosphorsäure abtritt. Bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt die Phosphorsäure das harnsaure Natron, in höherer zerlegt die Harnsäure das phosphorsaure Natron. In einem harnsäurehaltigen, sauer reagirenden Harn, der beim Erkalten nichts absetzt, halten sich Phosphorsäure und Harnsäure in Hinsicht auf ihre Verwandtschaft zum Natron im Gleichgewichte. Wäre mehr Harnsäure zugegen gewesen, so würde sie sich beim Erkalten haben abscheiden müssen, bei mehr Phosphorsäure wäre ihre Verwandtschaft überwiegend gewesen über die der Harnsäure, es würde weniger von letzterer gelöst geblieben sein. Es ist hiernach leicht begreiflich, woher es kommt, dass in gewissen Zuständen der Harn mehr Harnsäure zu enthalten scheint, wie in dem normalen Zustande, wenn durch irgend eine Ursache der Gehalt des Harns an Schwefel-, Hippur- oder einer andern Säure sich vermehrt. Die Löslichkeit der Harnsäure in dem Harne muss mit seinem Gehalte an diesen andern Säuren abnehmen, weil diese Säuren sich mit der Harnsäure in das Natron theilen, und um so viel weniger Natron auf die Harnsäure kommt, je mehr von den andern Säuren davon in Beschlag genommen wird, daher kommt es denn auch, dass durch Zusatz von Mineral- oder andern Säuren sehr häufig Harsäure aus dem Harn gefällt wird, und dass ein durch Harnsäure molkig getrübter Harn häufig eine weit stärker saure Reaction besitzt, wie normaler Harn.

Wenn man sich nun erinnert, das durch den Genuss von citronensaurem Alkali, durch neutrales, weinsaures Kali, Weinstein, Seignettesalz, Boraxweinstein, essigsaures Kali und Natron der Harn alkalisch wird durch einen Gehalt an kohlensaurem Alkali, dass nach dem Genuss von Früchten, Kirschen. Erdbeeren, insofern sie pflanzensaure Alkalien enthalten, der Harn die nämliche Beschaffenheit zeigt, so ist klar, dass die saure Reaction des gesunden Harns rein zufällig ist, dass ein neutraler oder alkalisch reagirender Harn kein Anzeichen eines krankhaften Körperzustandes abgeben kann.

Alle vegetabilischen Nahrungsmittel, Knollen, Wurzeln u. Blätter, die Kartoffeln, Rüben, die grünen Gemüse, enthalten ohne Ausnahme pflanzensaure Alkalien; die Karloffeln z. B. citronensaures-, die Rüben weinsaures- und oxalsaures Alkali etc.; alle diese Pflanzentheile geben nach dem Einäschern eine mehr oder weniger stark alkalische Asche, deren Basen als pflanzensaure Salze in der lebenden Pflanze enthalten waren. Es ist nun klar, dass durch Zusatz dieser Vegetabilien zur Fleischkost, zum Brot und den aus Mehl bereiteten Speisen, die Beschaffenheit des Urins durchaus geändert werden muss; denn die pflanzensauren Alkalien dieser Vegetabilien gelangen in der

Digitized by Google

Form von kohlensauren Alkalien in den Harn, wo sie, wie dies nicht anders sein kann, die vorhandenen Säuren, welcher Art sie auch sein mögen, neutralisiren müssen. In einem gewissen Verhältniss genossen, machen sie den Harn neutral, in einer grösseren Menge alkalisch.

In diesem Zustande befindet sich der Harn aller Thiere, welche von Vegetabilien, von Gras, Kräutern, Wurzeln etc. leben. Der Harn des Pferdes, der Kuh, des Schafs, des Kameels, Kaninchens, Meerschweinchens, Esels etc,, ist alkalisch, er enthält kohlensaures Alkali, Säuren bewirken darin ein lebhaftes Aufbrausen.

Es ergiebt sich hieraus von selbst, dass die Analyse des Harns, in Beziehung auf diese Stoffe, wenn sie ohne Rücksicht auf die durch den Mund eingeführten, unorganischen Salze, Säuren und Basen aufgestellt wird, nicht das Geringste lehrt und zu keiner Art von physiologischen oder pathologischen Schlüssen berechtigt, dass wir aus dem Aschengehalte der Nahrung ganz sicher die Bestandtheile des Harns festzusetzen vermögen, und dass, wenn diese bekannt und ermittelt sind, dann erst die Analyse des Harns uns genauen Aufschluss über die in Krankheitsprocessen hinzugekommenen, unorganischen Materien zu geben vermag; diess ist wenigstens der Weg der quantitativen Untersuchungsmethode.

Die Kenntniss des Einflusses, den die Alkalien, den die Bittererde und der Kalk oder die Säuren auf die Eigenschaften des Harns, oder wenn man will, auf den Secretionsprocess der Nieren im gesunden Körper ausüben, ist für Hebung krankhafter Zustände von der grössten Wichtigkeit.

Das kohlensaure Alkali in dem Harne der kräuterfressenden Thiere wird durch die Nieren von dem Blute geschieden, es gelangt aus dem Blute in den Harn; es ist demnach gewiss, dass wir dieses Alkali in demselben Zustande in dem Blute finden müssen, wenn wir das Blut eine oder einige Stunden nach genossener Nahrung der Untersuchung unterwerfen, dass zu andern Perioden des Tages das freie Alkali in der Asche völlig fehlen kann. Aber das freie Alkali gehört nicht zur Vermittlung des Lebensprocesses im Thierkörper, oder wenn es hierzu nöthig ist, so kann die ihm zukommende Rolle von den zwei- und dreibasischen, phosphorsauren Alkalien mit ganz gleichem Effecte übernommen werden.

Weitere Versuche werden darthun, ob die Blutbildung unbedingt an die Gegenwart der phosphorsauren Alkalien gebunden ist, sie müssen zeigen, ob schwache Lösungen von phosphorsauren Alkalien nicht die besten Lösungsmittel für die in der Harnblase abgesetzte Harnsäure abgeben werden, so wie den Einfluss den an Schwefel reiche Nahrungsmittel (Senf z. B.) in Folge der Bildung von Schwefelsäure, auf die Abscheidung von Harnsäure in der Blase ausüben.

Jedenfalls können wir mit Sicherheit durch eine gut gewählte Diät die Beschaffenheit des Harns nach unserem Willen ändern, wir können ihn ohne Nachtheile für die Gesundheit durch Pflanzenkost lange Zeit hindurch alkalisch erhalten, und diess ist sicher die erste

Bedingung, um, wie diess bei den grasfressenden Thieren geschieht, die Bildung der Harnsäure gänzlich zu verhüten. Durch ihre Verbindung mit einer alkalischen Basis muss die Harnsäure im Organismus mit derselben Leichtigkeit, wie andere organischen Säuren in ihre letzten Oxydationsproducte zerfallen, wenn der Arzt in der Nahrung Stoffe ausschliesst, die, wie Wein oder Fett, den Sauerstoff in Beschlag nehmen, der zur Ueberführung der Harnsäure in Kohlensäure und Harnstoff nöthig ist.

Der Verfasser fügt noch einige Worte über das Vorkommen des Ammoniaks im Harn hinzu: Das Ammoniak ist ein Product der Fäulniss stickstoffhaltiger Materien, und dürfte als solches nur ein zufälliger Bestandtheil des gesunden Thierkörpers oder seiner Secrete sein. In Folge von Vorgängen, welche unabhängig von dem Lebensprocesse sich im Organismus vollenden, können natürlicherweise alle Flüssigkeiten im Körper reich an Ammoniak oder Ammoniaksalzen werden. Der gesunde Harn enthält nur sehr kleine oder sehr zweifelhafte Spuren von fertig gebildetem Ammoniak, welche wahrscheinlich schon in der Nahrung sich befinden. Der frische Harn entwickelt mit Alkalien Ammoniak, allein er giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag, und die Krystalle, die sich über Nacht in dieser Mischung niederschlagen, zeigten in Versuchen, welche Dr. Schlossberger anstellte, alle Eigenschaften des Kaliumplatinchlorids. Die in dem Organismus in gewöhnlichem Zustande sich bildende Ammoniakmenge ist ebenfalls sehr klein, denn sie reicht nicht einmal hin, um die Säure zu neutralisiren, von welcher in dem Harn und Speichel die saure Reaction herrührt. In dem Harn grasfressender Thiere, welcher fixe kohlensaure Alkalien enthält, kann kein Ammoniaksalz angenommen werden.

Das kohlensaure Ammoniak, welches von Chevreul als Bestandtheil des Kameelharns aufgefunden wurde, ist entweder durch Fäulniss gebildet oder ein zufälliger Bestandtheil desselben, da das kohlensaure Ammoniak flüchtig ist und durch Haut und Lunge einen weit kürzeren Weg zum Austreten aus dem Körper finden muss.

Versuche zur Feststellung des Ammoniakgehaltes in dem Harn gesunder Individuen können für die Beurtheilung pathologischer Zustände von Wichtigkeit werden, denn in Fiebern und anderen Krankheiten nimmt der Ammoniakgehalt des Harns sehr beträchtlich zu. Die in dem Harne selten fehlenden Kalisalze, so wie das Ammoniak, was durch Einwirkung des Platinchlorids auf die organischen Bestandtheile des Harns gebildet wird, machen zu solchen Bestimmungen dieses Reagens unsicher; die Bittererdesalze dürften diesem Zwecke besser entsprechen; die damit gemachten Bestimmungen stehen denen mit Platinchlorid nach, allein sie sind für die Vergleichung genau genug. (*Annal. der Chem. u. Pharm. L. p.* 161—196.)

Digitized by Google

Neue Säure im Menschenharn, von W. Heintz.

Liebig nimmt als gewiss an, dass, weil die Milchsäure durch Fäulniss nicht zerstört werde, sie auch im faulenden Harne nicht verändert werden könne. Jenes ist nun zwar allgemein anerkannt; allein ob bei der Fäulniss des Harns nicht Umstände obwalten, welche die Zerstörung der Milchsäure veranlassen könnten, das schien dennoch erst durch Versuche dargethan werden zu müssen.

Etwa 50 Pfund frischen von mehreren gesunden jungen Männern gelassenen Harns wurden zuerst über freiem Feuer, dann im Wasserbade abgedampft, das erhaltene Extract mit Alkohol, welcher mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt war, ausgezogen. Die saure Auflösung wurde mit Bleioxyd gesättigt, der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit stark eingedampft und der in dieser concentrirten Auflösung erhaltene Harnstoff mit reiner Oxalsäure gefällt. Man erhielt bei dieser Gelegenheit eine bedeutende Menge oxalsauren Harnstoffs, der durch Abwaschen mit Wasser und einmaliges Umkrystallisiren sich vollkommen weiss und in grossen Krystallen abschied. Die von demselben abgepresste, von Harnstoff fast freie Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft, mit Alkohol ausgezogen und diese Auflösung zur Abscheidung des Natrons mit verwitterter Oxalsäure versetzt. Das oxsalsaure Natron wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Bleioxyd gesättigt und darauf mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Aus der vom Niederschlage durch Filtration befreiten Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt, und das im Wasserbade concentrirte Filtrat mit Baryterdehydrat gekocht, wobei eine reichliche Ammoniakentwicklung stattfand. Das in der Auflösung erhaltene Barytsalz wurde darauf mit schwefelsaurem Zinkoxyd so zerlegt, dass nur ein geringer Ueberschuss von diesem in der Flüssigkeit blieb. Sie wurde darauf stark eingedampft, worauf sich feine mikroskopischen Krystallchen abschieden, die man anfänglich für milchsaures Zinkoxyd hielt. Durch das Mikroskop aber überzeugte man sich bald von ihrer Verschiedenheit. Das milchsaure Zinkoxyd bildet nämlich Nadeln, die an den Enden zweiflächig zugespitzt ersheinen, wogegen die Krystalle des aus dem Harne erhaltenen Zinksalzes durch eine gerade Endfläche begränzt waren. Um sich von der Natur der Säure zu überzeugen, an welcher das Zinkoxyd in diesem Salze gebunden war, schied man die Krystallchen mit möglichster Sorgfalt von der Mutterlauge, presste sie zwischen Fliesspapier aus, löste sie in vielem kochenden Wasser, welches nur in grosser Quantität angewendet sie vollständig aufnahm, und liess durchs Erkalten krystallisiren. Die Mutterlauge gab beim allmäligen Abdampfen noch mehr Krystalle. Sie wurden sämmtlich von Neuem von der anhangenden Flüssigkeit durch Abpressen gesondert.

Das auf diese Weise erhaltene Zinksalz hatte noch einen schwachen Stich ins Grünlichgelbe, war also wohl noch nicht ganz rein, obgleich seine Auflösung ganz farblos war. Aus diesem Salze suchte

Digitized by

man die Säure durch Schwefelwasserstoff rein darzustellen, was auch vollkommen gelang. Nach Abscheidung des Schwefelzinks enthielt die Lösung keine Spur mehr von Zinkoxyd. Die stark sauer reagirende Auflösung wurde durch Kochen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und im Wasserbade eingedampft. Bei starker Concentration der Flüssigkeit schied sich die Säure in prismatischen Krystallen ab, die vierseitige, wie es schien, rechwinklige Säulen und Tafeln bildeten.

Sie ist in Wasser leicht löslich, und scheidet sich daraus beim Abdampfen in Krystallen ab. Diese Lösung röthet stark Lakmuspapier und schmeckt sauer. Auch Alkohol löst sie auf, jedoch nicht ganz so leicht wie Wasser; Aether aber nimmt nur wenig oder gar nichts davon auf. Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt sie, indem sie sich bräunt, und lässt eine schwer verbrennliche Kohle zurück, welche aber durch stärkere Hitze vollständig verschwindet.

Aus der Darstellungsweise geht hervor, dass diese Säure mit Zinkoxyd ein sehr schwerlösliches, in mikroskopischen Krystallchen sich abscheidendes Salz bildet. Uebersättigt man die Säure mit Ammoniak und dampft die Flüssigkeit im Wasserbade ein, so entweicht so viel Ammoniak, dass sie wieder sauer reagirt; dampft man sie zur Trockne ein, so dass alles Ammoniak, was bei dieser Temperatur entweichen konnte, entfernt ist, und versetzt die Masse mit kaustischem Kali, so entwickelt sich noch Ammoniak in nicht unbedeutender Menge. Es scheint daher diese Säure, wie so viele organische Säuren, saure Salze zu bilden. Dieses so erhaltene Ammoniaksalz ist im Wasser etwas schwerer löslich aus die Säure selbst. Sättigt man die Säure genau mit Kali, so bildet sich ein leicht lösliches Salz, dessen Auflösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt keinen Niederschlag giebt. Aus dieser Mischung wird das Kupferoxyd durch einen Ueberschuss von Kali nicht gefällt, die Farbe der Lösung wird aber etwas dunkler. Essigsaures Bleioxyd gab damit nur eine schwache Trübung, die höchst wahrscheinlich von einer geringen Menge einer Verunreinigung herrührte. Durch salpetersaures Silberoxyd erhielt man keine Fällung, und diese Mischung wurde, nachdem sie ammoniakalisch gemacht war, durch Kochen nicht verändert. Eine mit Ammoniak neutral gemachte Lösung von Eisenchlorid gab mit derselben keinen Niederschlag. Sie unterscheidet sich also auch durch diese Reaction von der Hippursäure. Lösungen von Alaun, Chlorbaryum und Chlornatrium gaben damit keinen Niederschlag, letztere auch nicht, wenn sie vorher ammoniakalisch gemacht worden waren.

Die Zusammensetzung dieser Säure hat der Verf. noch nicht bestimmen können, weil die Quantität derselben, welche er aus den angewendeten 50 Pfund Harn erhielt, nur sehr gering war. Sie betrug etwa einen halben Gramm. Zudem war sie nicht einmal vollkommen weiss. Dass sie aber Stickstoff in grosser Menge enthält, war leicht nachzuweisen. (*Pogg. Annal. LXII. p.* 602—606.)

Digitized by Google

Atomgewicht des Zinks, nach Axel Erdmann.

Bekanntlich hat Jacquelain 1841 u. 1843 übereinstimmend 414, zuletzt Favre 412,5 für das Atomgewicht des Zinks erhalten. Der Verf. hielt eine Controle nicht für überflüssig.

Er bediente sich dazu eines in einer Porcellanretorte destillirten Zinks, und verwandelte dasselbe durch Salpetersäure in Zinkoxyd. Dabei ergab sich die Zahl für des Zinks Atomgewicht = 410, bei einigen Versuchen etwas darüber, bei andern etwas darunter. Allein das so gewonnene Zinkoxyd war nicht frei von Bleioxyd, als Folge davon, dass das im Handel vorkommende Zink Blei enthält, und das Blei, obwohl weit weniger flüchtig als das Zink, nach den Gesetzen der Destillation gemengter Körper, im Zinkgase verdunstet und mit demselben sich condensirt, weshalb also die Destillation diese beiden Metalle nicht vollkommen trennen kann.

Er bereitete nun ein vollkommen reines Zinkoxyd, mengte dasselbe mit Zucker, verkohlte den Zucker durch gelindes Glühen der Masse in einem bedeckten Tiegel, brachte das solchergestalt gemengte Oxyd in eine Porcellanröhre, setzte es einer sehr hohen Temperatur aus, und reducirte es in einem Strome von Wasserstoff. Das so erhaltene reine Zink wurde zur Oxydation verwandt und der aufgenommene Sauerstoff bestimmt. Dabei fand sich, dass der Versuch nicht im Platintiegel angestellt werden kann, weil, als am Ende des Versuchs das Zinkoxyd herausgenommen wurde, das Platin sich an allen Stellen, wo es mit dem Zinkoxyd in Berührung gewesen, blau gefärbt zeigte, herrührend von gebildetem Zinkplatin. Diess veranlasste, dass das Atomgewicht zu hoch ausfiel.

Als der Versuch im Porcellantiegel angestellt wurde, war dieser Anlass zur Fehlerhaftigkeit vermieden.

Vier Versuche gaben nun für das Atomgewicht des Zinks die Zahlen:

406,249 406,519 406,649 406,947

Die Mittelzahl der Decimalen, deren Schwankungen nicht mehr betragen, als was man bei allen Versuchen unvermeidliche Beobachtungsfehler nennt, ist 0,591, so dass also aus diesen Versuchen für das Zink das Atomgewicht 406,591 hervorgeht, nur 3,365 höher als das früher angenommene (403,226 nach Gay-Lussac's Bestimmung).

Erdmann berechnete hiernach die Zusammensetzung des

Zinkoxyds zu:

		ältere Zahl.
Zink	80,26	18,13
Sauerstoff	19,74	19,87

Schwefelzinks zu:

Zink	66,91	66,72
Schwefel	33,09	33,28

Schwefelsauren Zinkoxyds zu:

		ältere Zahl.
Zinkoxyd	50,26	50,10
Schwefelsäure	49,74	49,90

(*Pogg. Annal. LXII. p.* 611—612.)

Kleinere Mittheilungen.

Verfälschte Salpetersäure. Nach Ricker kommt Salpetersäure im Handel vor, welche zur absichtlichen Vermehrung des spec. Gewichts mit Schwefelsäure versetzt ist. In einer Probe fand er 7 p. c. Schwefelsäurehydrat. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. IX. p.* 21.)

Darstellung von doppelsauren Natron. Hensler lässt durch den Kork eines Zuckerglases, in welchem Kreidestücken liegen, einerseits ein enges, bis auf den Boden reichendes, oben mit einem Trichter versehenes Glasrohr (zum Eingiessen der Säure) reichen, andererseits befestigt er darin, mit dem Kork abschneidend, ein 1—2″ weites gerades Glasrohr, dessen untere Oeffnung mit einem durchlöcherten Kork verschlossen wird, auf den man etwas Flachs oder Hanf, darüber aber das kohlensaure Natron bringt, worauf man die Röhre auch oben mit einem Kork verschliesst, durch den aber ein Sicherheitsrohr geht. Schliesst alles gehörig und man giesst auf die Kreide allmälig Säure auf, so muss alles Gas durch das kohlensaure Natron, von dem es anfangs langsam, später aber rasch unter starker Erhitzung absorbirt wird. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. IX. p.* 21—22.)

Firniss zum Ueberschreiben der Standgefässe, von Hensler. Man koche altes Mohnöl mit gepulverten Sepienknochen bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit und setze zuletzt etwas Zinkvitriol zu. Bleiweiss mit diesem Firniss zusammengerieben bleibt immer schön weiss. Als schwarze Farbe empfiehlt der Verf. ein durchgeglühtes Gemenge von 2 Th. Kienruss u. 1 Th. Oel, welches mit Gummiwasser angerieben wird. Diese Masse fliesst nicht, wenn man die Signatur mit Hausenblasenlösung überstreicht. Am besten überzieht man die Signaturen mit Copalfirniss. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. IX. p.* 23.)

Glas- und Porellankitte. Hänle empfiehlt ein zusammengeschmolzenes und in Stängelchen geformtes Gemisch aus 2 Th. Schellak und 1 Th. Terpenthin — welches, in Weingeist gelöst und bis zur Syrupsdicke verdampft, auch zum Kitten von Holz u. s. w. benutzt werden kann. — Hensler stösst 3 Th. Silberglätte, 2 Th. frisches Aetzkalkpulver und 1 Th. weissen Bolus mit Leinölfirniss zu einer Masse an. Der Kitt wird sehr haltbar, wenn man ihn gehörig lange trocknen lässt. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. IX. p.* 23. u. *VIII. p.* 295.)

Steinkitt, zugleich für Serpentin- und Sanitätsgeschirr brauchbar, wenn die Gegenstände nicht stark erhitzt werden sollen, erhält man nach Hensler am besten durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Ziegelmehl, 3 Th. Stangen-

Digitized by Google

schwefel, 2 Th. weissen Harz, 1½ Th. Schellak-, 1 Th. Klemi und 1 Th. Mastix. Der Kitt muss natürlich auf die vorher erwärmten Flächen aufgetragen werden. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. IX. p.* 23.)

Trockne Hefe, nach Hensler. 1 Unze Hopfen wird mit Wasser zu 18 Unzen Colatur gekocht, diese mit 6 Unzen guter Hefe und 1½ Pfund (oder so viel nöthig) Roggenmehl zur Consistenz eines dicken Breis vermischt, dieser auf den warmen Ofen gestellt, bis er gehörig gegangen ist und dann rasch getrocknet. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. IX. p.* 23.)

Analyse des sogenannten Belugensteins. Klaproth hat unter diesem Namen eine Darmconcretion untersucht, die sich häufig in *Acipenser Huso* findet, und darin 71,5 phosphors. Kalk, 26,0 Wasser u. Eiweiss, 0,5 Gyps gefunden. Wöhler analysirte neuerlich ein Stück von demselben Exemplare der Berliner Sammlung, welches K. untersucht hat; er fand, ausser wenig organischer Substanz, darin 41,34 Phosphorsäure, 31,66 Kalk, 26,26 Wasser, wonach der Stein aus einem neutralen phosphors. Kalk mit 5 At. Wasser (2 Ca O, $P_2 O_5$, 5 H O) besteht, welcher das letzte ⅕ seines Wassers erst im Glühen abgiebt. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXIII. p.* 53—55.)

Cyanoxysulfid. Völckel hat für diesen schon von Parnell untersuchten Körper bekanntlich die Formel $C_8 N_4 H_2 O S_8$ berechnet. Es ist ihm jetzt gelungen, durch Fällen einer Auflösung dieses Körpers in reinem Kali durch essigs. Blei im Ueberschuss u. Zusatz von Essigsäure eine Bleiverbindung darzustellen. Dieselbe enthielt 46,23—45,95 Bleioxyd, 10,55 C u. keine H. Diess entspricht der Formel $C_8 N_4 O S_6 + 2$ Pb S, wodurch die Zusammensetzung des Cyanoxysulfids = $C_8 N_4 O S_6 + 2$ H S bestätigt wird. (Pogg. *Annal. LXII. p.* 607—608.)

Coumarin in der *Asperula odorata*. Diese Pflanze riecht den Tonkabohnen sehr ähnlich. Kosmann fand, dass sie bei Destillation mit Wasser keine Spur ätherischen Oeles giebt. Dagegen lässt sich durch Alkohol und Aether aus derselben eine chlorophyllreiche Masse ausziehen, aus der man durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, auch durch Sublimiren einen in Warzen oder Nadeln krystallisirenden Körper vom Geruch und Geschmack des Coumarins erhält, der bei 40° schmilzt und ohne Zersetzung sublimirbar ist. Ausserdem enthält die Pflanze Gerbstoff und einen bittern in Alkohol und Wasser löslichen Extractivstoff. (*Journ. de Pharm.* 1844. *Mai.*)

Darstellung des Alaunpyrophors nach Elsner. Man bringe ein inniges Gemenge von 3 Th. gebrannten Alaun und 1 Th. Mehl in ein Medicinglas, welches bis an den Hals in einen mit Sand gefüllten hessischen Schmelztiegel gestellt wird und erhitzt dann den Tiegel zwischen Kohlen im Windofen so stark, dass das Glas beinahe schmilzt. Man verkorkt dann das Glas und lässt erkalten. Auch ein aus 5 Th. Alaun und 1 Th. Kohlenpulver dargestellter Pyrophor ist sehr gut. Hat man bei der Darstellung dieser Pyrophore nur den gehörig hohen Hitzegrad angewendet, so versagen sie beim Ausschütten auf ein Blech fast nie. (*J. f. prakt. Chem. XXXIII. p.* 27.)

Gefährlichkeit des Pyrophors aus Brechweinstein. Elsner hat an dem nach Sérullas durch Glühen von 40 Th. Brechweinstein mit 1 Th. Kienruss dargestellten Pyrophor, der 2 Stunden lang unter der Sanddecke ru-

Digitized by Google

hig gestanden hatte, beim Durchstossen der Sanddecke mit dem Glasstabe eine starke Detonation mit Zertrümmerung des ganzen Gefässes beobachtet. (*J. f. prakt. Chem. XXXIII. p.* 28—29.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Mineralien-Sammlungen für Pharmaceuten, ferner Gebirgsarten und Versteinerungen, in Sammlungen jeder Grösse, wie in einzelnen Exemplaren, worüber ausführliche Verzeichnisse gratis verabfolgt werden, empfiehlt billigst ***A. Krantz,*** Berlin, Brüderstrasse, Nr. 39.

Anzeige.

Wir nehmen uns die Freiheit, ein geehrtes Publicum auf die ächt ungarischen Blutigel aufmerksam zu machen, welche wir aus unsern Teichen in grosser, mittler und kleiner Sorte zu den billigsten Preisen nach Deutschland und der Schweiz versenden.

Colmar im Elsass. ***Roux u. Lamasse.***

Kaufgesuch einer Apotheke.

Ein zahlungsfähiger Apotheker beabsichtigt den Ankauf einer sicher und gut rentirenden Apotheke. Gegen Zusicherung strengster Verschwiegenheit erbittet sich Anfragen franco das Comptoir von

Clemens Warnecke in ***Braunschweig.***

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

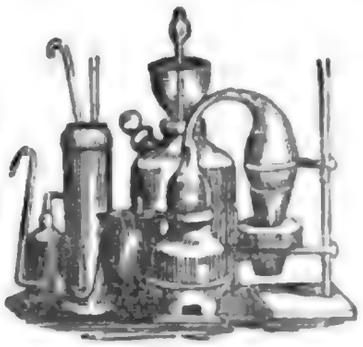
Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



16. Octbr. 1844. № 44.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber das Athamantin, von WINCKLER u. SCHNEDERMANN. — Ueber Blausäurebildung bei Bereitung des *Spiritus nitroso-aethereus*, von SCHOLVIN. — Ueber das Atomgewicht des Eisens, nach SVANBERG, NORLIN, BERZELIUS, ERDMANN u. MARCHAND.

KL. MITTH. Salbe gegen Augenliederblennorrhöen und Flechten. — Phosphorgehalt des Rochenleberthrans. — Phosphorsaurer Kalk im Weine. — Analyse des Mineralwassers von Saxon. — Anwendung des baldriansauren Zinkoxyds. — Nachweisung des Zuckers im Urin, nach CAPEZZUOLI. — Reinigung der Gummiharze. — DEBERGUE's Salbe gegen Panaritien.

Ueber das Athamantin, von WINCKLER u. SCHNEDERMANN.

Aus den Versuchen der Verf. über diesen von W. in den Wurzeln und halbreifen Samen von *Althamanta Oreoselinum* entdeckten Stoff geht hervor, dass das Athamantin in seinen Eigenschaften sich den Fetten anschliesst, indem es durch Einwirkung verschiedener Agentien, namentlich auch der Alkalien, in Valeriansäure und einen anderen Körper zerlegt werden kann, der die Stelle des Glycerins in den gewöhnlichen Fetten zu vertreten scheint.

Man erhält das Athamantin am besten aus der getrockneten Wurzel von *Ath. Oreoselinum*, indem man dieselbe mit 80 procentigem Weingeist in der Wärme auszieht, von dem filtrirten Auszug den Alkohol und das Wasser abdestillirt und den Rückstand mit dem sechs- bis achtfachen Gewicht Aether behandelt, welcher daraus unreines Athamantin auszieht. Die Aetherlösung wird mit Thierkohle behandelt und der Aether davon abdestillirt, worauf man den Rückstand in Weingeist von 60 bis 65° in gelinder Wärme auflöst. Wird diese Auflösung an einen kalten Ort hingestellt, so scheiden sich daraus nach und nach weisse, haarfeine, biegsame, strahlig gruppirte Nadeln ab, die oft mehrere Zoll lang sind, und womit allmälig die ganze Flüssigkeit sich anfüllt; sie sind mit bräunlichen, ölartigen Tropfen vermischt, welche man so viel wie möglich absondert, und

wovon man sie durch wiederholtes Auflösen und Krystallisiren vollständig befreit.

Das so erhaltene Product ist eine sehr lockere und leichte, blendend weisse, atlasglänzende Masse von zusammengewebten, biegsamen, höchst feinen Krystallen, ähnlich dem langfaserigen Asbest. Die Verf. haben es lange für das reinste Athamantin gehalten und es als solches zu den meisten ihrer Versuche angewandt, bis sie fanden, dass das Athamantin auch grosse solide Krystalle bilden kann, und dass diese von der fein krystallisirten Masse durch eine etwas andere Zusammensetzung und niedrigeren Schmelzpunct abweichen, wonach es scheint, dass der letztern, trotz ihres reinen homogenen Ansehens, noch eine fette Substanz beigemischt ist. Es gelang den Verfassern nicht, die grossen Athamantinkrystalle beliebig hervorzubringen. Am schönsten erhielten sie dieselben aus einem in öliger Form aus Alkohol abgeschiedenen Athamantin, als dieses bei Sommertemperatur längere Zeit mit dem überstehenden Alkohol gestanden hatte; die ölartige Masse hatte sich dann zum Theil in diese Krystalle umgesetzt, die aber nachher unter anscheinend gleichen Verhältnissen sich nicht wieder bildeten. Einige Male erhielten sie dieselben auch aus Alkohol zugleich mit der gewöhnlichen Krystallisation, aber immer nur in geringer Menge. Die Krystalle waren zum Theil fast zolllang, vollkommen farblos und bildeten meist vierseitige, anscheinend rechtwinklige Prismen mit abgestumpften Ecken.

Das Athamantin hat einen eigenthümlichen, ranzig seifenartigen, vorzüglich in der Wärme bemerkbaren Geruch und ranzig bitterlichen, hinterher schwach kratzenden Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Terpenthinöl und fetten Oelen. Aus seiner in der Wärme gesättigten Auflösung in Alkohol oder Aether scheidet es sich beim Erkalten in ölartigen Tropfen aus, die gewöhnlich längere Zeit weich bleiben und dann krystallinisch erstarren. Beim Erwärmen schmilzt es zu einem gelblichen, in Wasser zu Boden sinkenden, ölartigen Liquidum, welches nach dem Erkalten eine klare terpenthinähnliche Masse bildet, die erst nach längerer Zeit wieder erstarrt, indem sich darin wawellitähnliche Krystallsterne bilden, in welche nach und nach die ganze Masse sich verwandelt. Der Schmelzpunkt des reinen Athamantins liegt sehr nahe bei 79°, die fein krystallisirte Masse dagegen schmilzt schon bei 59 bis 60°. Das Athamantin lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen, verträgt indess ohne Zersetzung eine ziemlich hohe Temperatur. Bei der trocknen Destillation giebt es neben andern Producten eine reichliche Menge Valeriansäure. Es enthält keinen Stickstoff. Die Verbrennungsanalysen, mit den soliden Krystallen angestellt, ergaben für dasselbe die Formel $C_{24}\ H_{15}\ O_7$, welche auch anderweit sich bestätigte*.

---

* C 66,81 66,92 66,69 66,95 24 = 1802,9 67,02
H 6,92 7,10 7,05 6,82 15 = 187,2 6,96
O 26,27 25,98 26,26 26,23 7 = 700,0 26,02

Digitized by Google

Das fein krystallisirte Athamantin zeigte bei den Analysen constant eine abweichende Zusammensetzung. Nach dem Mittel derselben enthält es 1,9 p. c. Kohlenstoff und 0,5 p. c. Wasserstoff mehr wie die grossen Krystalle.

Wird über Athamantin bei gewöhnlicher Temperatur trocknes salzsaures Gas geleitet, so absorbirt es dasselbe, fängt bald an zusammenzubacken und schmilzt nach und nach, ohne sich dabei merklich zu erwärmen, zu einem klaren gelbbraunen öligen Liquidum, welches alsbald wieder zu erstarren anfängt, indem sich darin feine, weisse, strahlig gruppirte Nadeln bilden. Dieses Erstarren beginnt schon, während ein Theil des Athamantins noch ungeschmolzen und unverändert ist, und die Einwirkung des Gases auf dasselbe wird dann dadurch verhindert oder erschwert, weshalb man, um letztere möglichst vollständig zu machen, das Gas rasch zuströmen lassen und die Masse, sobald sie zu schmelzen beginnt, durch Drehen und Bewegen des Gefässes möglichst über die Wände desselben auszubreiten suchen muss. Bei gelinden Erwärmen der flüssig gewordenen Masse sieht man daraus Gasblasen sich entwickeln, die immer häufiger werden, je mehr man die Temperatur steigert, und die bei 100° ein förmliches Kochen veranlassen; zugleich destillirt eine klare farblose Flüssigkeit davon ab, die wasserhaltige Valeriansäure ist; die Masse verdickt und trübt sich nach und nach durch Abscheidung eines festen Körpers, wird endlich ganz starr und trocken und gänzlich in diesen Körper verwandelt. Es ist diess der Körper, welcher in dem Athamantin die Stelle des Glycerins vertritt. Die Verf. schlagen für ihn den Namen *Oroselon* vor.

Lässt man die liquid gewordene Masse wieder erstarren und erwärmt sie erst dann auf 100°, so zergeht sie wieder zu einem nicht ganz dünnflüssigen, durch Abscheidung von Oroselon getrübten Liquidum, welches dieselbe Gasentwicklung und Abscheidung von Valeriansäure zeigt und sich nach hinreichendem Erhitzen ebenfalls gänzlich in Oroselon verwandelt.

Das Oroselon bleibt als eine amorphe poröse Masse von grauweisser Farbe zurück. Es wird durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren gereinigt, welches indess nur unvollkommen gelingt. In Alkohol löst es sich, selbst in der Wärme, ziemlich schwer auf; die Auflösung hat eine gelbe Farbe. Beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung scheidet es sich in warzenförmigen Massen aus, welche an die Gefässwände sich ansetzen und aus concentrischen Anhäufungen feiner Krystallnadeln bestehen. Am schönsten wird es erhalten, wenn man die auf dem Sandbade stark eingedunstete Lösung mit demselben langsam erkalten lässt; es scheidet sich dann in lockern, blumenkohlähnlichen Massen ab, die unter der Loupe als Aggregate kugelig gruppirter feiner biegsamer Nadeln erscheinen. Durch Waschen mit wenigem Alkohol wird es weisser und von anhängendem Athamantin befreit. Es behielt indess immer eine schwach gelbliche Farbe, welche ihm nicht entzogen werden konnte, wiewohl es im reinen Zustande ohne Zweifel ganz weiss ist; dieses scheint theils von der unvollkommenen

Reinheit des angewandten Athamantins, theils davon herzurühren, dass es beim Verdunsten seiner Lösung eine Veränderung erleidet, indem dieselbe dabei eine grünlichbraune, nach und nach rothbraun werdende Farbe annimmt. Das Oroselon ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser und wird von Aether ungefähr in demselben Grade, wie von Alkohol, und mit gelber Farbe aufgelöst. Mit verdünntem Kali oder Ammoniak übergossen, färbt es sich gelb und löst sich in geringer Menge mit rein und lebhaft gelber Farbe darin auf. Von concentrirter Kalilauge wird es in der Wärme in reichlicher Menge mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Säuren bewirken in diesen Lösungen einen gelblichweissen Niederschlag. Bei ungefähr 190° schmilzt es zu einem gelben klaren, beim Erkalten zu einer bernsteingelben nicht krystallinischen Masse erstarrenden Liquidum, welches bei weiterem Erhitzen verkohlt und zerstört wird. Es verliert bei diesem Schmelzen nicht merklich an Gewicht, erleidet aber dabei eine Veränderung der Art, dass es nachher nicht mehr krystallisirbar ist, sondern beim Verdunsten seiner Lösungen in ganz amorphen gelben Tropfen sich ausscheidet. Das Oroselon enthält kein Chlor. Die Verf. nehmen für dasselbe die Formel $C_{14} H_5 O_3$ an, die einzige, welche, mit Rücksicht auf die Zusammensetzung des Athamantins, die Zersetzung desselben genügend erklärt. Die Analyse gab:

C	74,70	74,88	74,79	14	—	1051,7	74,37
H	4,57	4,56	4,63	5	—	62,4	4,41
O	20,73	20,56	20,58	3	—	300,0	21,22.

Die bei der Zersetzung des Athamantins durch Salzsäure abdestillirte Flüssigkeit stimmt mit der Valeriansäure in Geruch, Geschmack und übrigen Eigenschaften vollkommen überein. Ihre Identität mit derselben wurde überdiess durch die Analyse bestätigt.

Um über die Natur des Gases, welches beim Erwärmen des durch Behandeln mit Salzsäuregas flüssig gewordenen Athamantins sich entwickelt, Auskunft zu erhalten, wurde dasselbe in einem Versuche in einer mit Quecksilber angefüllten Glocke aufgefangen und zu demselben ganz wenig Wasser gebracht; das Gas wurde davon augenblicklich und vollständig absorbirt. Dieses Resultat scheint mit Sicherheit auszuweisen, dass das entwickelte Gas blos aus Salzsäure besteht.

Das Athamantin zerfällt hiernach bei dieser Zersetzung ganz einfach in wasserhaltige Valeriansäure und Oroselon. Nach der Rechnung sollte man hiernach von 100 Theilen Athamantin 52,7 Theile Oroselon erhalten. Die Verfasser suchten in einem Versuche die Quantität des letztern zu bestimmen und erhielten 56,2 p. c. vom Gewicht des Athamantins.

Das Athamantin erleidet dieselbe Zersetzung, wenn es, gleich von Anfang an fortwährend auf 100° erhitzt, der Einwirkung von salzsaurem Gas ausgesetzt, oder wenn es mit concentrirter wässriger Salzsäure erhitzt wird. Keines der gebildeten Producte enthält Chlor, und es hat hier ganz den Anschein, als ob die Wirkung der Salzsäure zu den katalytischen gehöre, da sie hierbei anscheinend keinerlei Art von chemischer Wirkung ausübt. Letzteres ist hier gleich-

Digitized by

wohl der Fall; die Salzsäure geht nach den Versuchen der Verfasser mit dem Athamantin eine Verbindung ein, die aber in der Wärme, und selbst bei gewöhnlicher Temperatur, in Salzsäure, wasserhaltige Valeriansäure und Oroselon sich zersetzt. Sie halten die liquide Masse, in welche das Athamantin bei Behandlung mit salzsaurem Gas sich verwandelt, und die alsbald zu erstarren anfängt, für diese Verbindung. Im erstarrten Zustande besteht sie an den Stellen, wo sie die Gefässwände in einer dünnen Schicht bedeckt, aus feinen weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, die Hauptmasse indess zeigt nichts deutlich Krystallinisches, sie hat ein amorphes Ansehen, graue Farbe, ist durch und durch feucht und riecht stark nach Valeriansäure. Beim Oeffnen des einige Zeit verschlossen gewesenen Gefässes treten Dämpfe von Salzsäure heraus, selbst wenn vorher lange Zeit kohlensaures Gas durch den Apparat geleitet wurde. Die Verfasser leiten dieses Verhalten daraus ab, dass die Salzsäureverbindung des Athamantins sich ausserordentlich leicht zersetzt, und dass sie schon während des Erstarrens zum Theil in Salzsäure, Valeriansäure und Oroselon zerfällt. Ein einziges Mal glückte es ihnen, dieselbe einigermaassen rein zu erhalten. Sie behandelten die erstarrte Masse mit Aether, welcher den grössten Theil auflöste, einen Theil aber als ein weisses krystallinisches Pulver zurückliess. Dasselbe wurde rasch abfiltrirt und mit wenigem Aether abgespült. Durch die Loupe oder das Mikroskop betrachtet, erschien es ganz homogen und bestand aus kleinen tafelförmigen perlmutterglänzenden Krystallen von unbestimmter Form. Alkohol und Aether lösten es mit Leichtigkeit auf und liessen nach dem Verdunsten zum Theil nadelförmige Krystalle, zum Theil eine Masse von amorphem Ansehen zurück, letztere in grösster Menge oder ausschliesslich, wenn das Verdunsten in der Wärme geschah. Es schmolz schon unter 100° zu einer ölartigen Flüssigkeit, die aber, indem sich Gasblasen daraus entwickelten, sehr bald weisslich trübe und darauf ganz starr wurde, indem sie sich in Oroselon verwandelte. Mit Wasser zum Kochen erhitzt, schmolz es ebenfalls zu öligen Tropfen, die nach und nach verschwanden und sich ganz aufzulösen schienen; aus dem Wasser schied sich dann beim Erkalten ein krystallisirter Körper ab, von welchem weiterhin die Rede sein wird. Eine von den Verf. angestellte Analyse dieser Substanz, bei welcher sie den Chlorgehalt (auf 13,32 p.c.) bestimmten, gab ihnen ein Resultat, welches mit dem nach der Formel $C_{24} H_{30} O_7 + H Cl$ berechneten Chlorgehalt nahe übereinstimmt. Es scheint hiernach keinem Zweifel unterworfen, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf Athamantin 1 Atom des letzteren mit 1 Aeq. der ersteren sich verbindet, und dass die Valeriansäure und das Oroselon erst als Zersetzungsproducte dieser Verbindung auftreten.

Bei späteren Versuchen gelang es den Verfassern nicht, diesen Körper in einiger Menge wieder zu erhalten. Nur Spuren davon, und nicht im reinen Zustande, blieben zuweilen beim Schütteln mit Aether zurück. Die ganze erstarrte Masse löst sich in Alkohol und Aether mit grösster Leichtigkeit auf, woraus hervorgeht, dass wenigstens ein grosser Theil derselben nicht aus Oroselon besteht, indem dieses

ziemlich schwer löslich ist. Beim freiwilligen Verdunsten nimmt diese Flüssigkeit einen starken, angenehm obstartigen Geruch an, der mit dem des Valerianäthers ganz übereinstimmt, und lässt eine krystallinische Masse zurück, die nur Spuren von Chlor enthält und der Hauptsache nach aus Oroselon besteht. Beim Verdunsten in der Wärme bemerkt man denselben Obstgeruch, und es scheidet sich Oroselon in blumenkohlähnlichen Massen ab, welches indess, wie die Analyse zeigte, noch etwas von der Salzsäureverbindung beigemischt enthielt. Die Verbindung des Athamantins mit Salzsäure zerlegt sich hiernach mit Alkohol mehr oder weniger vollständig in Salzsäure, Valerianäther u. Oroselon. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn in die Alkohol- oder Aetherlösung des Athamantins salzsaures Gas geleitet wird. Beim Verdunsten der Flüssigkeit riecht sie stark nach Valerianäther und es bleibt Oroselon zurück.

Vorhin wurde angeführt, dass die Salzsäureverbindung des Athamantins beim Kochen mit Wasser sich darin auflöst, und dass beim Erkalten dieser Auflösung ein krystallisirter Körper sich abscheidet. Die Verf. erhielten diesen Körper, den sie zur Abkürzung mit *a* bezeichnen, in zu geringer Menge, um ihn genau und vollständig untersuchen zu können. In Bezug auf seine Bildung finden die grössten Anomalien statt; einige Male erhielten sie ihn durch Auskochen der mit Salzsäuregas behandelten rohen Masse, in andern Fällen erhielten sie nichts davon, sondern es bildete sich Oroselon. Der Körper *a* krystallisirt aus der Auflösung in kochendem Wasser beim Erkalten derselben in feinen Nadeln, die unter dem Mikroskope als lange prismatische Krystalle erscheinen. Getrocknet bildet er eine lockere weisse seidenglänzende Masse. Kochendes Wasser löst ihn in ziemlicher Menge auf, im kalten Wasser ist er sehr wenig löslich. Alkohol u. Aether lösen ihn leicht auf, und beim Verdunsten bleibt er in feinen Nadeln oder schuppigen Krystallen zurück. In verdünntem kaustischem Kali löst er sich mit schön gelber Farbe auf und wird daraus durch Säuren wieder in feinen Nadeln gefällt, wobei die Flüssigkeit zugleich die gelbe Farbe verliert. Auch von Ammoniak wird er, jedoch in geringer Menge, mit gelber Farbe aufgelöst; diese Auflösung giebt mit essigsaurem Blei einen schön gelben Niederschlag. Er enthält kein Chlor. Die von den Verfn. angestellte Analyse (69,15 C, 5,01 H, 25,84 O) scheint auszuweisen, dass er aus dem Oroselon durch Aufnahme von 1 Atom Wasser entsteht, oder dass er eigentlich der Körper wäre, welcher in dem Athamantin mit wasserfreier Valeriansäure verbunden ist. Er wäre hiernach mit wasserhaltiger Benzoësäure gleich zusammengesetzt, von welcher er jedoch sowohl durch die gelbe Farbe seiner alkalischen Lösungen, wie dadurch, dass er anscheinend nicht ohne Zersetzung sich verflüchtigen lässt, verschieden ist.

Schweflige Säure wirkt auf das Athamantin ganz ähnlich wie Salzsäure. Wird über dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur trockenes schwefligsaures Gas geleitet, so schmilzt es darin nach und nach zu einer klaren, gelbbräunlichen, öligen Flüssigkeit, die zuweilen Tage lang anscheinend unverändert bleibt und dann zu einer kry-

Digitized by Google

stallinischen, in der Wärme flüssig werdenden Masse erstarrt, meistens aber schon nach mehreren Stunden sich zersetzt, indem Oroselon in kleinen Krystallen sich abscheidet und die Masse einen starken Geruch nach schwefliger Säure und Valeriansäure annimmt. Wird das Athamantin während und nach der Behandlung mit schwefliger Säure durch Eis und Wasser abgekühlt, so bilden sich in der anfangs liquiden Masse nach und nach kleine weisse Krystallsterne, womit sich zuletzt die ganze Masse, wie mit einer Rinde bedeckt, während der übrige Theil noch längere Zeit seine ölige Form beibehält. Die krystallisirte Masse ist trocken, wachsartig, verliert beim Stehen fortwährend an Gewicht und riecht nach schwefliger Säure und Valeriansäure. Sie schmilzt schon unter 100°, wird aber, indem sie stark nach Valeriansäure riecht, während des Erhitzens nach und nach wieder starr, indem Oroselon zurückbleibt. Alkohol löst sie mit Leichtigkeit auf, und bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Lösung schien sie unverändert zurückzubleiben; beim Verdunsten in der Wärme roch die Flüssigkeit stark nach Valerianäther und es blieb Oroselon zurück. Dieses Verhalten zeigt, dass sich hier, ganz so wie bei der Salzsäure, eine Verbindung von Athamantin mit schwefliger Säure bildet, die sich sehr leicht in schweflige Säure, wasserhaltige Valeriansäure und Oroselon zersetzt. Das Oreos. nimmt 14,63 p. c. SO_2 auf; 1 At. ist = 14,91.

Athamantin, mit reiner concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, löst sich darin unter Erhitzung zu einer klaren bräunlichen Flüssigkeit auf, indem zugleich ein kräftiger Baldriangeruch sich entwickelt. Wird die Säure vorher mit wenigem Wasser verdünnt und durch Eis abgekühlt, so ist die Auflösung fast ganz farblos. Beim Vermischen derselben mit Wasser entsteht ein starker gelblichweisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein gelblich- oder grauweisses Pulver bildet. Dieser Körper enthält keinen Schwefel. Er ist ein durch die Einwirkung der Schwefelsäure mehr oder weniger verändertes Oroselon, weshalb er auch bei den Analysen keine constante Resultate gab. Er löst sich wie das Oroselon in Alkohol u. in Kali mit gelber Farbe auf, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass er durchaus nicht krystallisirt, sondern ganz amorph ist.

Die von diesem Körper abfiltrirte klare und farblose Flüssigkeit giebt bei der Destillation ein stark nach Valeriansäure riechendes Destillat, welches durch eine darin schwimmende weisse flockige Substanz getrübt ist. Die Menge derselben ist indess sehr gering. Abfiltrirt und getrocknet bildet sie eine leichte, weisse krystallinische Masse, die sich in Aether und Alkohol leicht auflöst und beim Verdunsten der Lösung in feinen Nadeln zurückbleibt. Sie schmilzt über 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Die Verf. lassen es unentschieden, ob diese Substanz mit dem Körper α identisch ist.

Die von dieser Substanz abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Alkali neutralisirt, die Flüssigkeit durch Verdunsten concentrirt und dann mit salpetersaurem Silber vermischt. Es entsand ein starker weisser Niederschlag, welcher beim Kochen sich auflöste, worauf beim Erkalten feine silberglänzende Blättchen sich ausschieden, welche in ihren Ei-

gepschaften und, wie die von den Verf. angestellten Analysen zeigten, auch in ihrer Zusammensetzung mit dem valeriansauren Silberoxyd vollkommen übereinstimmten (55,55 Ag O; 28,75 C, 4,56 H).

Durch kaustische Alkalien wird das Athamantin ebenfalls unter Abscheidung von Valeriansäure vollständig zersetzt, ein Verhalten, durch welches es sich ganz den bekannten fetten Körpern anschliesst. Erhitzt man dasselbe mit Kalilauge, so löst es sich darin mit tief rothbrauner Farbe auf; ist die Kalilauge recht concentrirt, so geht die Auflösung fast schon ohne Anwendung von Wärme vor sich. Wird die klare rothe Auflösung mit Schwefelsäure sauer gemacht, so nimmt sie einen kräftigen Baldriangeruch an, und es scheidet sich ein gelblichweisser Niederschlag in reichlicher Menge ab, der von der klaren und farblosen Flüssigkeit sich leicht abfiltriren lässt. Nach dem Auswaschen und Trocknen hat dieser Körper (*b*) von verschiedenen Bereitungen ein abweichendes Ansehen, was in den Versuchen der Verf. zum Theil davon herrührt, dass sie zu seiner Bereitung das fein krystallisirte, damals für rein gehaltene Athamantin anwandten, was aber auch in einer Veränderung, welche dieser Körper durch den Einfluss des Alkalis erleidet, seinen Grund hat. Möglichst rein bildet er eine gelblichweisse Masse von erdigem Ansehen, gewöhnlich aber hatte er nach dem Trocknen eine bräunliche, ganz unansehnliche Farbe. Beim Verbrennen liess er stets eine geringe Menge Asche zurück. In möglichst reinem Zustande ist er in Wasser fast ganz unlöslich und wird auch von Alkohol ziemlich schwer gelöst. Die Auflösung hat eine gelbe Farbe und lässt nach dem Verdunsten den Körper als ein gelblichweisses amorphes Pulver zurück. Die Analysen dieses Körpers gaben den Verfn., wenn er von verschiedenen Bereitungen herrührte, variirende Resultate, indess scheinen sie doch auszuweisen, dass er aus dem Oroselon durch Aufnahme von Wasser entsteht, welches letztere aber weniger als 1 Atom zu betragen scheint. Dieses folgt aus der Analyse des Niederschlages, welchen Säuren in der Alkaliauflösung des Oroselons hervorbringen. Dieser Niederschlag stimmt mit dem Körper *b* in seinen Eigenschaften überein, zeigte indess beim Verdunsten seiner Alkoholauflösung eine undeutlich krysallinische Beschaffenheit.

Der Körper *b* löst sich in frisch gefälltem Zustande in Ammoniak mit gelber Farbe auf. Diese Lösung, die etwas trübe und opalisirend, und auch durch Filtriren nicht klar zu erhalten ist, giebt mit essigsaurem Blei einen reichlichen flockigen Niederschlag von schön gelber Farbe, der nicht leicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten, der aber nach den Versuchen der Verf. im reinen Zustande wahrscheinlich nach der Formel $2\,Pb + C_{14}H_5O_3$ zusammengesetzt ist (61,27—66,54 Pb O, 24,59—28,24 O, 1,62—2,08 H).

Durch den Einfluss des Alkalis erleidet der Körper *b* eine Veränderung, in Folge deren er eine bräunliche Farbe annimmt und weit leichter in Alkohol löslich wird. Dabei ändert sich zugleich seine Zusammensetzung; der Kohlenstoffgehalt wird kleiner, der Wasserstoffgehalt grösser. Diese Veränderung findet vorzüglich statt, wenn

Digitized by Google

das Alkali in der Wärme darauf einwirkt. Der Niederschlag aus der Alkalilösung des Oroselons erleidet sie gleichfalls.

Beim Destilliren der von dem Körper *b* abfiltrirten Flüssigkeit geht Valeriansäure über, getrübt durch denselben flockigen Körper, welcher aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf Athamantin hervorgeht, dessen Menge hier aber noch geringer ist.

Durch Kochen mit Kalkmilch oder Barytwasser erleidet das Athamantin dieselbe Zersetzung wie durch Kali. Es scheidet sich der Körper *b* ab, von welchem ein kleiner Theil mit schön gelber Farbe sich auflöst, und durch Zusatz von Säure entwickelt die Flüssigkeit einen starken Baldriangeruch. Flüssiges oder gasförmiges Ammoniak hat keine merkliche Einwirkung auf das Athamantin.

Die Verf. vermutheten, dass das atherische Oel von *A. Oreoselinum* zu der Valeriansäure in irgend einer Beziehung stehe, oder diese vielleicht daraus sich bilden könne, und fanden sich dadurch zu einigen Versuchen mit demselben veranlasst, bei denen indess diese Vermuthung sich nicht bestätigte. Das Oel wurde aus dem frischen Kraut durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es hat einen starken aromatischen, etwas wachholderähnlichen Geruch, siedet bei 163° und hat ein spec. Gewicht von 0,843. Es wurde für sich destillirt und das zuerst und das zuletzt übergehende Destillat jedes für sich gesammelt und analysirt. Die Analysen ergaben, dass das erste Destillat sauerstofffrei und nach der Formel $C_5 H_4$ zusammengesetzt ist (88,4 C, 11,8 H). Das letzte Destillat enthielt nach der Analyse 0,71 p. c. Sauerstoff. Das Oel der Athamanta ist hiernach mit dem Terpenthinöl gleich zusammengesetzt und enthält blos eine sehr geringe Menge eines, wahrscheinlich erst durch Einwirkung der Luft entstandenen sauerstoffhaltigen Oels.

Salzsaures Gas wird von dem rectificirten und zu Anfang übergegangenen Oel in reichlicher Menge und unter starker Erhitzung absorbirt. Es wurde mit salzsaurem Gas gesättigt, indem es während des Hineinleitens auf — 15° abgekühlt und erhalten wurde; es nahm dabei eine dunkelbraune Farbe an und setzte eine geringe Menge einer harzartigen Materie, aber nichts Krystallinisches ab. Das erhaltene Product, mit kohlensaurem Natron gewaschen und mit Wasser überdestillirt, bildete eine klare farblose Flüssigkeit, die nach und nach eine bräunliche Farbe annahm, einen starken terpenthinartigen Geruch hatte, bei ungefähr 190° siedete und auf Wasser schwamm. Die von den Verf. angestellten Analysen ergaben, dass es nach der Formel $C_{20} H_{16} + HCl$, also wie der Terpenthincampher, zusammengesetzt ist. (*Göttinger gel. Anzeigen. St.* 121.)

Ueber Blausäurebildung bei Bereitung des *Spiritus nitroso-aethereus*, von Scholvin.

Bei Bereitung von *Spir. nitroso-aeth.* durch Einleiten von salpetriger Säure (aus Zucker und Salpetersäure) in Weingeist, erhielt

Sch. mehrere Male ein blausäurehaltiges Präparat. Nach vielem vergeblichen Suchen nach der Ursache gelangte er zu dem Resultate, dass sich jedesmal Cyanwasserstoffsäure bildet, wenn entweder von der sauren Mischung aus Zucker und Salpetersäure ein Theil in den Alkohol überspritzt, oder wenn umgekehrt etwas von dem Alkohol in jene Mischung zurücktritt.

Um die merkwürdige Bildung der Blausäure auf diese Art bequem nachweisen zu können, construirte er einen kleinen Apparat, ähnlich dem Geiger'schen Aetherapparat, der jedesmal sichere Resultate liefert, welche Sorte von Rohrzucker man auch anwenden mag. Zu mehrerer Sicherheit, um nicht durch eine mögliche Verunreinigung des Zuckers irre geleitet zu werden, nahm man auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten. Eben so prüfte Sch. verschiedene Sorten Weingeist und Salpetersäure, letztere sowohl in rohem, als auch in chemisch reinem Zustande. Das Resultat blieb dasselbe.

In einen Kolben giebt man Rohrzucker 2 Drachmen und Salpetersäure (von 1,20—1,30 spec. Gew.) 1½ Unzen; in eine etwas höher stehende, durch ein Rohr mit Hahn mit dem Kolben verbundene Flasche Alkohol (von 0,840 spec. Gew.) 1½ Unzen, mit ½ Unze Wasser verdünnt. Zuerst erhitzt man den Kolben, bis die Gasentwicklung anfängt, und lässt die allzustürmische Reaction vorübergehen. Dann erst setzt man den Apparat zusammen und öffnet den Hahn der Flasche so, dass der Weingeist tropfenweise ausfliesst, bringt die Flüssigkeit zum Sieden und regulirt den Hahn nach dem Destillate, wobei man für gute Abkühlung Sorge trägt.

Beim ersten Zufliessen des Weingeistes tritt noch eine ziemlich starke, jedoch bei den vorgeschriebenen Mengen gefahrlose Gasentwicklung ein. Sobald dieselbe im Abnehmen ist, zeigt sich ein deutlicher Geruch nach Blausäure, deren Gegenwart durch die bekannte Berlinerblaubildung bestätigt werden kann.

Höchst merkwürdig ist, dass die dem Rohrzucker isomeren Substanzen ein verschiedenes Verhalten zeigen. Vielleicht wird uns dieses mit der Zeit einen Fingerzeig zu ihrer rationellen Formel geben.

Es war nämlich nicht möglich, Blausäure zu erzielen:

1. wenn die salpetrige Säure aus Amylon, Traubenzucker oder Milchzucker mit Salpetersäure entwickelt wurde;

2. wenn Rohrzucker mit Alkohol und Salpetersäure destillirt wurde. Daher ist das Resultat ungünstig, wenn bei Anwendung obigen Apparates gleich zu viel Alkohol in die saure Mischung tritt;

3. wenn Alkohol mit Salpetersäure destillirt oder jener in diese getröpfelt wurde;

4. wenn Alkohol von 0,840 spec. Gewicht anstatt des verdünnten in die Flasche genommen wurde.

Ein eben so grosses Interesse wie die Destillationsproducte gewährt der Inhalt des Kolbens, in welchem man oft eine gleichsam reducirende Wirkung des Alkohols auf die Oxydationsproducte des Zuckers wahrnimmt, wie man es so häufig in der unorganischen Chemie bemerkt (z. B. Platinchlorid, Chromsäure, Kupferoxydhydrat).

Digitized by Google

Denn während man im Anfange der Operation vermittelst Gypslösung die gebildete Oxalsäure erkennt, zeigt sich gegen das Ende nur Zuckersäure, und mit Kalk entsteht in der sauren Lösung kein Niederschlag. Stets aber fand sich Ammoniak, und im Destillate ausser Cyanwasserstoffsäure noch Aldehyd und Essigsäure. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass sich ameisensaures Ammoniak bildet, welches sich wieder in Cyanwasserstoffsäure und Wasser zerlegt. Der angewandte Alkohol wurde auf Ammoniak geprüft, und um die geringsten Spuren zu entfernen, mit wenig Phosphorsäure rectificirt.

Obgleich es nicht gelingen wollte, auch auf andere Art einen blausäurehaltigen *Spir. nitroso-aeth.* zu erzielen, so scheint es doch unerlässlich, denselben bei der Bereitung auch auf Blausäure zu prüfen, indem bei jeder Bereitungsart die Elemente dazu gegeben sind, wenn auch die Combination derselben nicht immer gleich günstig sein mag. Die quantitative Bestimmung der in dem beschriebenen Apparate erhaltenen Blausäure ergab bis zu 0,490 p. c. Cyansilber — 0,1 p. c. wasserfreier Blausäure. (*Arch. der Pharm. XXXIX. p.* 36—39.)

Ueber das Atomgewicht des Eisens, nach Svanberg, Norlin, Berzelius, Erdmann u. Marchand.

Bekanntlich deuteten die kürzlich von Wackenroder veröffentlichten Versuche darauf hin, dass das Eisenoxyd weniger Sauerstoff enthalten müsse, als nach dem Atomgewicht 339,2 für Eisen sich ergiebt.

Diese Angabe bewog Berzelius, zufolge einer so eben in der *Ofversigt of Kongl. Vetenscaps Akademiens Förhandlingar* erschienenen Mittheilung, Svanberg zu einer neuen Untersuchung des Atomgewichts vom Eisen zu veranlassen, welche derselbe gemeinschaftlich mit Norlin ausgeführt hat.

Ihre Versuche sind zweierlei Art: 1. Oxydation des Eisens mittels Salpetersäure, Eintrocknung des salpetersauren Eisens und Glühen des Rückstandes. 2. Reduction von Eisenoxyd mittels Wasserstoffgas, das durch eine Lösung von Bleioxyd in Kali gewaschen und sodann durch Chlorcalcium getrocknet worden. Nach jeder dieser Methoden wurden sieben Versuche angestellt.

Bei den Oxydationsversuchen glaubten sie zu finden, dass, wenn sie in Platintiegeln angestellt wurden, der katalytische Einfluss des Metalles während des Glühens einen geringen Sauerstoffverlust beim Eisenoxyd zur Folge habe, an den Stellen, wo das Oxyd das Platin unmittelbar berührte. Es wurden daher nur die in Glaskolben ausgeführten Versuche für gut angesehen. Aus den auf diese Weise angestellten sieben Versuchen ergab sich das Atomgewicht des Eisens im Minimum zu 348,72, im Maximum zu 349,523.

Die Reductionsversuche geschahen unter Beachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln, damit sowohl das Eisen vollständig reducirt, als auch die Condensation von Gas in dem reducirten Metalle verhindert werde. Diese Versuche gaben für das Atomgewicht des Eisens im Minimum 350,093, im Maximum 350,828. Die Mittelzahl aller 14 Versuche giebt das Atomgewicht des Eisens im leeren Raume = 350,809, wonach das Eisenoxydul 22,2436 p. c., das Eisenoxyd 30,0114 p. c. Sauerstoff enthält.

Dieses Resultat weicht fast um 10 Einheiten von dem bisher angenommenen Atomgewicht ab. Diess bewog Berzelius, dasselbe durch eigene Versuche zu prüfen. Zu diesen Versuchen bediente er sich eines Eisens, welches in der Gussstahlfabrik des verstorbenen Bergraths Broling in kleinen Stücken mit metallfreiem Glase u. Eisenoxydul gemengt und darauf mit Coaks in einem Tiegel von feuerfestem Thone niedergeschmolzen, dabei also durch den Einfluss des Eisenoxyds beim Schmelzen so viel wie möglich von Kohle und Kiesel befreit worden war. Dieses Eisen wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung im Platintiegel zur Trockne verdunstet und der Rückstand im bedeckten Tiegel geglüht.

Ein Versuch, auf diese Weise angestellt, gab für das Atomgewicht des Eisens 350,27, der andere 350,369. Diese Zahlen fallen zwischen das von Svanberg und Norlin gefundene Minimum u. Maximum und bestätigen also deren Resultat.

Sobald die Verf. Nachricht von diesen Versuchen erhalten hatten, verfehlten sie nicht, durch eigene Versuche sich von ihrer Richtigkeit zu überzeugen.

Sie benutzten zu diesen Versuchen ein sehr fein vertheiltes Oxyd, welches sie durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul bei Zutritt der atmosphärischen Luft, oder auch in Sauerstoffgase erhielten. Die erste Reihe der Versuche war mit gefälltem oxalsaurem Eisenoxydul angestellt, welches durch Vermischen reiner Oxalsäure mit schwefelsaurem Eisenoxydul erhalten wurde. Das letztere Salz war durch Auflösen von reinem, aus Claviersaiten und reinem Schwefel dargestelltem Schwefeleisen in destillirter Schwefelsäure bereitet. Es wurde mehrmals umkrystallisirt, so dass seine Reinheit nicht in Zweifel zu ziehen war.

Das gefällte Salz wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es verdunstete an der Luft bei gelinder Glühhitze völlig zu Eisenoxyd; wenn man es öfters in flachen Platingefässen unter Umrühren wieder durchglüht, so ist keine Spur von Oxydul darin zurückgeblieben. Der Versuch 5 der ersten Reihe ist mit einem so dargestellten Oxyde unternommen. Die andern waren nachher mit Salpetersäure befeuchtet und durchgeglüht worden. Es zeigte sich hierbei jedoch keine wesentliche Differenz, so dass diese Vorsichtsmaassregel nicht erforderlich erscheint.

Zu der zweiten Reihe der Versuche diente ein Oxyd, aus oxalsaurem Eisenoxydul dargestellt, welches durch Reduction von saurem oxalsaurem Eisenoxd im Sonnenlichte erhalten worden war. Das völ-

Digitized by Google

lig ausgewaschene reine Oxydulsalz wurde geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet und noch einmal durchgeglüht, bis sich im Platintiegel nach mehrmaligem Glühen keine Gewichtsdifferenz zeigte. Das Ausglühen darf nicht im Ofenfeuer geschehen, da sich hier, wie bei dem Kupferoxyde, das Oxyd theilweise zu Oxydul reducirt, wie diess sogar beim Schmelzen von eisenoxydhaltigen Silicaten, z. B. den Granaten, der Fall ist. Die grüne Farbe, die sie beim Schmelzen im Ofenfeuer annehmen, rührt davon her, woraus sich auch der Gewichtsverlust, den sie hierbei erleiden, erklärt; beim Glühen des gepulverten Minerals tritt an der Luft die rothe Farbe wieder hervor, und zugleich zeigt sich eine Gewichtszunahme.

Nach der Reduction des Oxyds ist es schwierig, das erhaltene Metall beim Austreiben des Wasserstoffgases durch atmosphärische Luft vor einer partiellen Oxydation zu schützen, selbst wenn das Metall während der Reduction einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt war. So ergab sich, als 29,2576 Gr. Eisenoxyd zur Reduction angewandt worden waren, bei der ersten Wägung das Gewicht des Eisens = 20,521 Gr., nach noch einmaligem Glühen in Wasserstoffgas und Austreiben desselben durch Luft aber wog der Rückstand 20,551 Gr. Die Oxydation während des Darüberleitens der atmosphärischen Luft hatte also weiter zugenommen als vorher. Die Verfasser wandten aus diesem Grunde, und zugleich um die nicht ganz sichere Berechnung für die Reduction auf den luftleeren Raum zu umgehen, dieselbe Methode an, welche sie bei der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoffgas angeführt haben, nämlich die Wägung im luftleeren Raume, indem sie die Röhre, in der die Reduction vorgenommen wurde, luftleer wogen und das Gewicht des angewandten Eisenoxyds, wie das des erhaltenen Eisens gleichfalls im luftleeren Raume bestimmten.

Das Verfahren bei der Reduction war ganz dasselbe, welches die Verf. bei der Kupferoxydreduction beschrieben haben; sie wurde meist über Spiritusflammen vorgenommen und nur einmal im Kohlenfeuer. Der Wasserstoff war nach einander durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kali, Sublimatlösung, concentrirte Schwefelsäure, schwefelsaure Silberoxydlösung, und endlich über trocknes kaustisches Kali geleitet worden. Er war völlig geruchlos und brannte mit nicht sichtbarer Flamme. Bei den einzelnen Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

I. Reihe.	II. Reihe.
70,013 p. c. Eisen.	70,044 p. c. Eisen.
69,962 „ „	70,015 „ „
69,979 „ „	70,055 „ „
70,030 „ „	
69,977 „ „	

Die Zahl 69,962, die niedrigste von allen, würde das Atomgewicht 349,3 geben; die Zahl 70,044, die höchste von allen, giebt das Atomgewicht 350,7. Das Mittel aus allen Versuchen giebt 70,009 p. c.

Digitized by Google

Eisen und 29,991 p. c. Sauerstoff, daher das Atomgewicht des Eisens = 350,1, oder = 28,008, H = 1 gesetzt.

Das Mittel aller Versuchsreihen giebt für das Atomgewicht des Eisens fast ganz genau die Zahl 350, oder das 28fache des Wasserstoffäquivalents. (*Journ. f. prakt. Chem. XXXIII. p.* 1—6.)

Kleinere Mittheilungen.

Salbe gegen Augenliederblennorrhöen und Flechten. Die Familie der Marschallin, Herzogin von M. in Frankreich ist im Besitz eines Augensalbenrecepts, welches in seiner Zusammensetzung als Quecksilberoxydsalbe der Salbe von *St. Yves* u. s. w. ganz analog ist, und von der *Pommade du regent* des *Codex* sich vorzüglich durch die Abwesenheit des Bleizuckers unterscheidet. Die Salbe enthält nach Cadet-Gassicourt 64 Th. ungesalzne mit Rosenwasser gewaschne Butter, 4 Th. Quecksilberoxyd und 0,3 Th. Kampher. (*J. de Ph. et de Ch.* 1844. *Juin p.* 478.)

Phosphorgehalt des Rochenleberthrans. Nach Gobley bemerkt man zuweilen an der Oberfläche der Stücken zerschnittner Rochenlebern ein Phosphoresciren. Mengt man in einem Mörser Rochenleberthran mit seinem gleichen Gewichte Salpeter u. seinem dopp. Gew. kohlens. Kali, trägt das Gemenge in einen rothglühenden Tiegel und glüht die Masse, bis sie ganz weiss erscheint, so lässt sich dann in dem wässrigen Auszuge derselben leicht Schwefelsäure und eine reichliche Menge Phosphorsäure nachweisen. — Gewöhnlicher Leberthran giebt dieselben Resultate, aber weniger Phosphorsäure. — Die Gegenwart des Schwefels und Phosphors im Leberthan ist schon von dr Jongh genügend nachgewiesen worden. — Gefaulter Leberthran giebt keine Schwefelsäure und Phosphorsäure mehr, wenigstens letztere nicht in solcher Menge, dass sie durch die Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas in Berührung mit Kalium nachzuweisen wäre. (*J. de Ph. et de Ch.* 1844. *Juill. p.* 25—26.)

Phosphorsaurer Kalk im Weine. Colin führt an, dass der phosphorsaure Kalk keineswegs, wie Jacob meint, ein charakteristischer Bestandtheil der Weine von Tonnerre sei; er habe ihn vielmehr constant in allen von ihm untersuchten Weinen vorgefunden. (*Journ. de Pharm.* 1844. *Mai.*)

Analyse des Mineralwassers von Saxon im Canton Wallis. Morin hat das Wasser dieser 2 Stunden von Martigny an der italienischen Strasse entspringenden Quelle untersucht. Es ist klar, mit reichlichen Gasblasen erfüllt; die Temperatur ist 25,3° C; an den Wänden des Reservoirs setzen sich gelbe durchsichtige Häute ab. Das spec. Gewicht ist nicht höher, als das des destillirten Wassers. Es enthält per Litre: 0,033 Gr. doppeltkohlens. Kali, 0,031 doppeltkohlens. Magnesia, 0,339 schwefels. Magnesia, 0,044 schwefels. Kalk, 0,016 schwefels. Natron, 0,008 Chlornatrium, 0,005 kiesels. Alaunerde, Spuren von phorphors. Kalk, salpeters. Kalk, Eisenoxyd und freier Kohlensäure und eine unbestimmbare Menge von Glairin. (*Journ. de Pharm. et de Ch.* 1844. *Juill. p.* 41—46.)

Digitized by Google

Anwendung des baldriansauren Zinkoxyds. Das baldriansaure Zink, welches sich Devay als Nervenmittel und Antipasmodicum besonders bewährt hat, wird von demselben zweimal täglich in der Gabe von 5 Centigr. entweder allein mit Traganth in Pillen geformt, oder als Pulver mit Zucker, oder endlich in einer halbstündig esslöffelweise zu nehmenden Solution von 10 Centigr. valerians. Zink in 120 Gr. destill. Wasser und 30 Gr. Syrup verordnet. Es löst sich fast gar nicht in Aether, in 16 Th. kochenden Alkohols, in 50 Th. kalten und in 40 Th. heissen Wassers. Man erhält es, wenn man Baldrianwurzel mit Wasser destillirt, das saure Destillat mit kohlens. Kali sättigt, abraucht, den Rückstand mit Schwefelsäure destillirt, das saure Destillat durch frisch gefälltes Zinkoxyd sättigt und die heiss filtrirte Lösung zur Krystallisation bringt. Es bildet leichte, weisse, perlmutterglänzende Blättchen. (*J. de Ph. et de Ch.* 1844. *Aout p.* 141—143.)

Nachweisung des Zuckers im Urin, nach Capezzuoli. Der Verf. mengt eine Probe des Urins bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Granen Kupferoxydhydrat und so viel Aetzkali, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Anfangs entsteht eine Trübung durch die sich abscheidenden phosphorsauren Salze, allmälig aber setzt sich ein Niederschlag ab, welcher erst himmelblau ist, dann auf der Oberfläche einen gelben Kreis zeigt, welcher späterhin durch eine rothe Zone ersetzt wird. Ist kein Zucker vorhanden, so zeigen sich die Farbenveränderungen nicht. Milchzucker bringt die Reaction nur langsam hervor, und wenn er in grosser Menge vorhanden ist, eben so die Gegenwart von Terpenthinöl, Copaivabalsam u. s. w. Die Schnelligkeit, mit der die Reaction eintritt, hängt wesentlich vom Verhältniss des Alkalis u. des Zuckers und von der Zersetzung des Urins ab. (*J. de Pharm. et de Ch.* 1844. *Juill. p.* 65—66.)

Reinigung der Gummiharze. Nach Lamothe ist folgende Methode die billigste und raschste zu Darstellung der gereinigten Gummiharze. Man macerirt das gereinigte Gummiharz mit seinem 4fachen Gewichte destillirten Wassers in einem verzinnten Kupfergefässe unter öfterem Umrühren mit einem Holzspatel, erhitzt dann kurze Zeit auf 70—75° C, seiht darauf durch Leinen unter leichtem Auspressen, behandelt den Rückstand noch dreimal eben so mit seinem doppelten Gewichte Wasser, übergiesst die zuletzt erhaltne klebrige zähe Masse mit ½ Th. Terpenthinöl und eben so viel destill. Wasser, lässt bei gelinder Wärme einige Zeit damit digeriren, seiht dann durch und presst aus, wiederholt wo nöthig letztere Operation mit dem Rückstande und raucht endlich die vereinigten terpenthinölhaltigen Flüssigkeiten unter stetem Umrühren im Wasserbade zur Trockne ab. (*J. de Pharm. et de Ch.* 1844. *Aout p.* 136—137.)

Debrgur's Salbe gegen Panaritien, welche, stündlich in den ganzen leidenden Theil eingerieben, innerhalb 24 Stunden die ganze Entzündung zertheilen und den Schmerz beseitigen soll, besteht aus 8 Th. *Ung. hydrarg. cinr. duplex*, 4 Th. *Extr. Belladonnae* und 4 Th. Opium. Das Belladonnaextract soll nach dem Verf. so bereitet werden, dass man das frische blühende Kraut mit hinreichendem Wasser ½ St. kocht, dann leicht auspresst u. die Flüssigkeit abraucht. (*J. de Pharm. et de Ch.* 1844. *Aout p.* 143.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Mehrere Apotheken im Preise von 14,000 bis 35,000 Thaler sind durch die pharmaceutische Versorgungsanstalt in Breslau, Reusche-Strasse No. 11, zu verkaufen. ***J. H. Büchler,*** *Apotheker.*

Das wohlgetroffene Portrait

des

Herrn Professor Bunsen

in Marburg

ist in meinem Verlage erschienen und für 20 Sgr. durch alle Buch- u. Kunsthandlungen zu haben.

Theodor Fischer in **Cassel.**

Bei **C. F. Amelang** in **Berlin** erschien so eben und ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes zu haben:

Leitfaden der chemischen Analyse

organischer Substanzen

in ihre näheren Bestandtheile, besonders in technisch-chemischer Beziehung, bearbeitet

von **Dr. *L. Elsner.***

Lehrer der Chemie und Mineralogie am Königl. Gewerbe-Institute zu Berlin.

II. Theil: **Organische Analyse.** Mit einer Kupfertafel. 448. S. in 8. Maschinen-Velinpapier. Geh. 2 Thlr.

Desselben Werkes I. Theil enthält: **Unorganische Analyse.** Mit zwei Kupfert. 416 S. in 8. Maschinen-Velinpapier. Geh. 2 Thlr.

(Mithin complett 4 Thlr.)

Die chemische Untersuchung organischer Substanzen auf ihre näheren Bestandtheile ist hinsichtlich der Anwendung organischer Substanzen auf Künste, Gewerbe, Oekonomie, Pharmacie und Medicin von allgemein anerkannter Wichtigkeit; dieser Leitfaden ist daher bestimmt, eine besonders dem Anfänger oft sehr fühlbare Lücke in der chemischen Literatur auszufüllen, da, so viel Ref. bewusst, zur Zeit ein ähnliches Buch für den besagten Zweck noch mangelt, ausser den älteren Werken von Hermbstädt, Pfaff etc. Ueber die allgemeine Brauchbarkeit des Buches wird sein Inhalt am besten Rechenschaft geben; so findet sich darin namentlich auch die Angabe über die chemische Untersuchung der **Wurzeln, Rinden, Hölzer etc., der Kartoffeln, der Getreidearten, der Runkelrüben auf ihren Zuckergehalt, der Seifen, der Lackfarben, der gerbstoffhaltigen Substanzen, der humusartigen Stoffe, der Maische,** die nothwendigen Angaben über die Untersuchung **thierischer Substanzen** etc. etc. Auch ist die allgemeine Anleitung zur chemischen Untersuchung organischer Substanzen überhaupt mit besonderem Fleiss ausgearbeitet worden, wodurch das Werk noch mehr an Brauchbarkeit gewinnen dürfte. Noch möge bemerkt werden, dass auch **jeder einzelne Band ein für sich bestehendes Ganze bildet.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

23. Octbr. 1844. № 45.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchung der Kaffeebohnen, von Rochleder. — Neue Beiträge zur Kenntniss der Galle, von They und Schlosser. — Ueber das Limon von Dr. C. Schmidt. — Tension des Wasserdampfes von — 32° bis 100°, nach Regnault. — Ueber die Gase des Blutes, von Gay-Lussac. — Ueber die verschiedenen Arten der calcinirten Magnesia, von Mialhe.

KL. MITTH. Brasilianische Kastanien. — *Causticum viennense* in Stangen, nach Filhos. — Formeln für innerliche Anwendung des Jodquecksilbers. — Jack's Terpenthinölseife. — Debergue's Salbe gegen Hämorrhoidalschmerzen.

Untersuchung der Kaffeebohnen, von Rochleder.

In den Kaffeebohnen befinden sich folgende Substanzen:

1) Pflanzenfaser. Diese harte, hornartige Substanz erhält man rein, wenn man die Kaffeebohnen durch wiederholtes Zerstossen nach mehrwöchentlichem Trocknen bei 100° pulverisirt, durch Schlemmen mit Aether den fünften Theil trennt, diesen durch successives Auskochen mit Aether, Alkohol, Wasser, verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure und endlich wieder Wasser erschöpft, den aufgequollnen Rückstand mit Wasser zu einem Brei anrührt, diesen mit absolutem Alkohol übergiesst, zum Kochen erhitzt, filtrirt und trocknet. Man erhält so ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Aether, Alkohol, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Pulver. Beim Rösten riecht es blos wie Holz, giebt Essigsäure u. s. w. und zuletzt eine schwer verbrennliche Kohle. Selbst durch fortgesetztes Kochen mit mässig starker Schwefelsäure entsteht kein Zucker, wohl aber eine dunkle durch Wasser fällbare Lösung. -- Die Faser enthielt 0,67 p. c. Asche und 47,48 C, 6,53 H. Sie hat demnach nicht die Zuzammensetzung der eigentlichen Holzfaser, sondern der von Payen beschriebenen holzigen Incrustirung.

2) Fett. Gewöhnlicher Aether giebt mit Kaffeebohnen eine goldgelbe Tinctur, welche ausser Fett noch andere Substanzen enthält. Man schüttelt den ätherischen Auszug mit einem Fünftheil seines Volumens Wasser, entfernt dieses mittels eines Hebers oder einer Pi-

pette, und wiederholt diese Operation, bis das Wasser aus dem Aether nichts mehr aufnimmt. Die wässrige Lösung giebt mit Bleisalzen einen gelben Niederschag, der aus mehreren, in den Kaffeebohnen enthaltenen Säuren in Verbindung mit Bleioxyd besteht. Nachdem man die wässrige Lösung von diesen Säuren befreit hat, enthält sie nichts mehr als Kaffeïn.

Der mit Wasser geschüttelte, ätherische Auszug der Kaffeebohnen enthält nichts als Fett, begleitet von einer äusserst geringen Menge einer schwefelhaltigen Substanz, die sich von dem Fette nicht trennen lässt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man eine gelbgefärbte, butterartige Masse, welche ein Gemenge eines festen, mit einer geringen Menge eines flüssigen Fettes ist. Das erstere ist krystallisirbar und wird, wiewohl nicht in reinem Zustande, unmittelbar aus den gepulverten Kaffeebohnen erhalten, wenn man sie mit einem gleichen Volumen Weingeist auskocht und die filtrirte Lösung auf ein Achttheil durch Abdestilliren des Weingeistes einengt. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit und setzt das feste Fett in Flocken ab, die beim Erhitzen schmelzen und zu einer braunen, brüchigen, festen Masse erstarren.

Um die fetten Säuren darzustellen, die in dem Fette der Kaffeebohnen enthalten sind, wurde die eben erwähnte, nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Butter, die von allen in Wasser löslichen Theilen gereinigt sein muss, mit Kali zu klarem Seifenleim gekocht, die Seife ausgesalzen und die in Wasser gelöste Natronseife mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die fetten Säuren scheiden sich auf der Oberfläche als ein gelbes Oel ab, welches durch Wasser von anhängenden Unreinigkeiten befreit wird. Beim Erkalten erstarrt dieses Oel zu einer schwach gelb gefärbten, bei 46—47° C. schmelzenden Masse.

Um die beiden fetten Säuren an Bleioxyd zu binden, wurden sie mit kohlensaurem Natron verseift, die Seife in Alkohol gelöst, von dem überschüssigen, kollensauren Salze abfiltrirt und die alkoholische Seifenlösung mit viel Wasser vermischt. Nachdem durch Kochen der grösste Theil des Alkohols verjagt war, wurde mit Bleizucker gefällt und der pflasterartige Niederschlag mit Wasser gewaschen.

Man suchte durch Behandeln dieses Niederschlages mit Aether das ölsaure Bleioxyd von der Verbindung der festen Säure mit Bleioxyd zu trennen, was durch ein Aufquellen der Bleisalze zu einer nicht filtrirbaren Gallerte unmöglich gemacht wurde.

Die Trennung des Gemenges wurde durch Kochen desselben mit Weingeist bewerkstelligt, der beide Bleisalze löste, beim Erkalten jedoch nur das ölsaure Bleioxyd in Lösung behielt, während das zweite Salz sich als weisses Pulver absetzte. Nach dem Abdestilliren eines Theiles Weingeist liess die Mutterlauge noch mehr von diesem Salze fallen, welches auf einem Filter gesammelt und mit kaltem, wasserhaltigem Weingeist gewaschen wurde. Durch Zersetzung des in Alkohol gelösten, ölsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff

Digitized by Google

und Abdestilliren des Alkohols im Wasserbade, erhält man die Oelsäure, wiewohl nicht rein von beigemengter fester Säure.

Das schwerlösliche Bleisalz wurde mit einem Gemenge von Alkohol und Aether übergossen und durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Verdampfen des Alkohols und Aethers im Wasserbade eine weisse, spröde, krystallinische Masse, die in ihren Eigenschaften von dem Hydrat der Margarinsäure nicht zu unterscheiden war.

Um jede Spur anhängender Oelsäure zu entfernen, wurde die Säure aus Weingeist umkrystallisirt, das zuerst Auskrystallisirte wurde abermals umkrystallisirt, und dieses Verfahren fünf Mal wiederholt. Nach dem Verjagen des Weingeistes im Wasserbade war der Schmelzpunkt der Masse constant 58,5° C. Die Säure besteht aus 75,4 C, 12,3 H, 12,3 O, das bei 100° getrocknete Silbersalz enthält 31,37 Silberoxyd. Die Säure ist also Palmitinsäure.

3) Kaffeïn erhält man am besten durch Schütteln des ätherischen Auszugs der Kaffeebohnen mit Wasser, Fällung des wässrigen Auszugs durch Bleiessig, Entfernung des Bleiüberschusses und Krystallisiren des Filtrats. Das Kaffeïn wird durch Aether vollständig ausgezogen.

4) Legumin. Bekanntlich hat Peligot eine dem Casein ähnliche Proteinverbindung im Thon gefunden. Durch die Nachweisung des Legumins im Kaffee wird also auch hier die merkwürdige Analogie zwischen Thee und Kaffee bestätigt. Man erhält das Legumin der Kaffeebohnen, wenn man das Pulver derselben 3 bis 4 Stunden mit Wasses macerirt, dann die bräunliche Flüssigkeit filtrirt u. durch Essigsäure fällt. Der Niederschlag wird durch Decantiren mit weingeisthaltigem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Aether ausgekocht und getrocknet. Er bildet dann eine schwachgelbliche, zerreibliche, in der Hitze sich aufblähende, nach gebranntem Horn riechende Substanz ohne wägbaren Aschengehalt. Die Analyse gab 52,64 C, 6,97 A. — Durch obige Behandlung erhält man jedoch nur den geringsten Theil des Legumins der Kaffeebohnen; der vorhandene Kalk scheint die Löslichkeit des Legumins im Wasser zu verhindern. Durch kohlens. Kali erhält man eine gesättigte gelbe, später grüne Lösung, aus welcher Essigsäure das Legumin in blauen, durch Alkalizusatz wieder grün färbende Flocken ausfällt. Diese Färbungen hängen von der Anwesenheit einer Säure ab.

Das Legumin ist die Ursache, dass Silberschalen, in denen man Kaffeebohnen mit Alkalien kocht, schwarz werden. Im heissen Infusum der gerösteten Kaffeebohnen findet sich das Legumin nicht. Das Legumin ist ferner die Ursache, dass mit heissem Wasser übergossne Kaffeebohnen beim Stehen in Gährung gerathen. Man erhält dabei eine saure Flüssigkeit; mit Kalk gesättigt, filtrirt, vom Uebermaass des Kalks befreit und mit wenig Schwefelsäure destillirt giebt dieselbe ein schwach nach Alkohol und nach Rosen riechendes Destillat, dessen Geruch durch Säuren und Alkalien nicht verschwindet.

5) Die aus der wässrigen Lösung des Aetherextracts, so wie aus dem wässrigen Decocte nach Entfernung des Legumins durch Essigsäure mittels Bleizucker und Bleiessig ausfällbaren Stoffe wird der Verf. zum Gegenstande einer zweiten Abhandlung machen. (*Annal. der Chem. u. Pharm. L. p.* 224—234.)

Neue Beiträge zur Kenntniss der Galle, von Theyer und Schlosser.

Die Verf. haben zuvörderst das Bilin analysirt, um den Beweis seiner Identität mit der Gallensäure (so wie mit der Choleinsäure von Demarçay und Gallensäure von Kemp) zu vollenden. Gallelösung wurde durch Bleisalze gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt, abgedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure bis zur deutlich sauern Reaction versetzt, die schwefelsauren Salze abfiltrirt, das Filtrat durch Bleioxydhydrat von Schwefelsäure befreit, nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und abgeraucht. Das so erhaltene, in Wasser und Alkohol völlig lösliche Bilin gab 9,2 p. c. Asche (schwefels. Alkali), und nach Abzug dieser 63,83 C, 9,26 H, 3,47 N, 23,44 O. (Die Formel C_{44} H_{36} NO_{13} * fordert 63,4 C, 8,53 H, 3,36 N.)

Behandlung der Galle mit Oxalsäure. Schüttelt man concentrirte Lösungen von Oxalsäure und reiner Galle, unter Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses der Säure zusammen und stellt die Flüssigkeit an einen warmen Ort, so erhält man einen braunen, harzigen Absatz, dessen Bildung ziemlich lange fortdauert. Der durch Auskochen mit Wasser gereinigte harzige Körper ist in Wasser und Aether fast unlöslich, in heissem Alkohol mit saurer Reaction löslich, geschmacklos, ist in der Kälte hellgelb, zerreiblich, schmilzt bei 100°, enthält keinen Stickstoff. Die zu verschiedenen Zeiten gebildeten Absätze gaben bei der Analyse:

C	72,23	72,60	72,03	71,99	72,48	72,63
H	10,10	9,82	7,77	9,30	9,02	9,46.

Als sich keine harzige Substanz mehr abschied, liess man aus der Flüssigkeit erst oxalsaures Natron und Oxalsäure auskrystallisiren, entfernte dann den Rest von Oxalsäure durch Digestion mit kohlens. Bleioxyd und Fällen mit salpetersaurem Kalk, verdampfte das Filtrat zur Trockne, behandelte den Rückstand mit Weingeist, wusch das Ungelöste mit Alkohol, löste es wieder in wenig Wasser und fällte es abermals mit starkem Alkohol. Der so erhaltene Niederschlag enthielt (aus Wasser umkrystallisirt) Stickstoff und Kohlenstoff im Verhältnisse von 1 Vol. N zu 4 Vol. CO_2, wie das Taurin. —

---

* Oder C_{44} H_{35} NO_{12} + HO.

Digitized by Google

Der beschriebene harzartige Körper wurde in Kali gelöst und durch Schwefelsäure wieder ausgefällt. Er behielt dabei seine früheren Eigenschaften, nur war er in heissem Aether etwas löslich geworden. Die Analyse des bei 120° getrockneten Körpers gab jetzt:

C	72,60	72,29
H	10,14	10,12

Die Verf. halten ihn daher identisch mit der Choloidinsäure, welche Demarçay durch Behandlung der Galle mit Salzsäure (daher noch mit Dyslysin gemengt und deshalb kohlenstoffreicher) erhielt. Die Formel C_{60} H_{50} O_{11} fordert 72,53 C, 9,94 H, und giebt für das Hydrat 6275,22 als Atomgewicht.

Fällt man eine ammoniakalische und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs und der alkalischen Reaction erwärmte Lösung von Choloidinsäure durch salpetersaures Silber, so erhält man einen Niederschlag, der bei 100° getrocknet ein in Alkohol schwerlösliches röthlichbraunes Pulver von folgender Zusammensetzung darstellt:

C	59,22	59,08	60	59,77
H	8,16	8,06	49	8,03
O	13,27	13,33	10	13,13
Ag O	19,35	19,53	1	19,07

Bleiessig giebt in choloidins. Kali einen weissen, in kochendem Alkohol löslichen Niederschlag, der bei 120° getrocknet besteht aus:

C	50,94	50,80
H	6,80	6,80
O	12,95	13,08
Pb O	29,31	29,32

Aus dem Silbersalze folgt 6051, aus dem Bleisalz 3362 für das Atomgewicht der Säure.

Kocht man Choloidinsäure 4 Tage lang mit Kalilauge, so scheiden sich endlich bei Concentration braune Klumpen aus. In kochendem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt geben diese einen weissen, in heissem Wasser milchig werdenden, in Alkohol u. Aether, auch etwas in Essigsäure, ferner in Ammoniak löslichen Körper, dessen ammoniakalische Lösung mit salpeters. Silber, Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefels. Magnesia u. Eisenchlorid weisse, in Alkohol und Essigsäure lösliche Niederschläge giebt, und der wie der ursprüngliche Körper aus 72,01 C, 9,89 H, 18,10 O besteht. — Man erhält 2 Aeq. Choloidinsäure, wenn man von 3 Aeq. Gallensäurehydrat 3 Aeq. Taurin (C_4 H, NO_{10}) abzieht und 13 Aeq. Wasser addirt.

Behandlung der Galle mit Salzsäure. Kocht man concentrirte Gallenlösung mit gleichen Theilen concentrirter Salzsäure, so scheidet sich ein weicher knetbarer Körper ab, welcher sich in kochendem Wasser fast ganz auflöst. Man dampfte ab und kochte den Rückstand nochmals 24 Stunden in concentrirter Salzsäure. Die jetzt erhaltene Masse gab bei Behandlung mit Wasser nur zuerst eine milchige Flüs-

Digitized by Google

sigkeit, blieb aber dann völlig ungelöst. Sie stellte ein hellgelbes, im durchfallenden Lichte grünes Harz dar. In kochendem Alkohol löste sie sich nur zum Theil, schied sich auch beim Erkalten grossentheils wieder aus. Das in Alkohol gelöst bleibende und das früher vom Wasser Aufgelöste ging durch weitere Behandlung mit Salzsäure ebenfalls in das in Alkohol unlösliche Harz über. Aus der davon abgeschiedenen Flüssigkeit erhielt man, ausser freier Salzsäure, Kochsalz und Nadeln von Taurin. Das Harz ist auch in Kali, Ammoniak, Essigsäure und Salzsäure unlöslich, in Aether nur sehr wenig löslich, geschmacklos, zerreiblich, gelb, bei 140° schmelzbar. Es ist stickstofffrei und besteht aus:

C	77,03	77,49	77,44	78,22	60	78,13
H	9,44	9,53	9,57	9,68	46	9,85
O	13,53	12,98	12,99	12,10	7	12,02

Es kommt mit dem Dyslysin von Berzelius überein. Das Dyslysin ist = Choloidinsäure weniger 4 HO.

Behandlung der Galle mit Salpetersäure. Löst man Galle in Salpetersäure auf und erwärmt, so entwickelt sich unter starkem Schäumen salpetrige Säure. Beim Erkalten scheidet sich oben etwas Fett, unten ein weisses krystallinisches Pulver ab. Letzteres wurde gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und die erhaltenen Nadeln in Ammoniak gelöst. Aus der filtrirten Lösung schied Schwefelsäure ein weisses, geschmackloses, deutlich sauer reagirendes Pulver aus, welches keinen Stickstoff, 59,37—59,31 C, 7,81—7,72 H enthielt. Die aus der Ammoniaklösung gefällte, bei 100° getrocknete Silberverbindung enthielt 52,65 Silberoxyd, 29,84 C, 3,55 H. — Der in Ammoniak unlösliche Antheil ist in verdünnter Schwefelsäure unlöslich; an kochende Kalilauge giebt er etwas ab, Schwefelsäure fällt aus der Lösung weisse Flocken, die an der Luft grün und blau werden.

Behandlung der Galle mit Kali. Kocht man Galle mehrere Tage lang in concentrirter Kalilauge, so entwickelt sich etwas Ammoniak, und man erhält eine Masse, die nach Abspülung des Kali sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Essigsäure fällt aus der Lösung einen weissen, weichen, leicht schmelzbaren, in Wasser unlöslichen, in Alkohol sehr leicht löslichen, nicht krystallirenden Körper. Trägt man in schmelzendes Aetzkali trocknes Gallenpulver, so entwickelt sich lebhaft Wasserstoff und Ammoniak, und man erhält endlich eine sich wie oben verhaltende braune in Wasser lösliche Masse. Doch bildet sich hier schon oxalsaures Kali neben dem kohlensauren. Vermischt man concentrirte Gallenlösung mit verdünnter Kalilauge, kocht mehrere Tage unter stetem Zusatz von so viel Wasser, dass Alles gelöst bleibt, concentrirt dann, bis sich die gebildete Seife als Klumpen abscheidet, und löst letztere in Wasser auf, so erhält man in der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure einen weissen, sehr zähen Niederschlag, den man abscheidet, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Schwefelsäure befreit, wobei er zuletzt härter und krystallinisch wird, endlich abfiltrirt, auf dem Filter mit Aether

Digitized by Google

auswäscht, in Alkohol auflöst, und durch Erkaltenlassen der in der Siedhitze mit Wasser verdünnten Lösung zum Krystallisiren bringt. Giesst man dann die milchige Flüssigkeit ab, so hat man Krystallkrusten von Cholsäure, die durch Umkrystallisiren auf dieselbe Art leicht farblos werden. Die Säure bildet dann kleine und farblose Nadeln (langsam aus Aether und Alkohol krystallisirt Täfelchen und tetraëderähnliche Gestalten), welche in heissem Alkohol leicht, in Aether wenig, in Wasser kaum löslich, bei 130° schmelzbar, unter Hinterlassung einer voluminösen Kohle verbrennlich, von saurer Reaction, anfangs süsslichem, später rein bitterem Geschmack, in Alkalien leicht löslich und stickstofffrei sind. Sie bestehen aus:

C	70,10	70,07	70,23	70,36	42	70,83
H	9,79	9,85	9,77	9,74	33	9,15
O	20,11	20,08	20,00	19,90	9	20,02

Atomgewicht 4497,52.

Die Cholsäure löst sich mit Hülfe der Wärme unter Entwicklung von Kohlensäure in kohlens. Natron. In der Lösung giebt Chlorcalcium einen voluminösen Niederschlag, der, gewaschen und getrocknet, sich in kochendem Alkohol löst und daraus durch Abdampfen wieder gewonnen werden kann. Der cholsaure Kalk ist der kohlensauren Magnesia ähnlich, in Wasser nicht ganz unlöslich, in Alkohol und Essigsäure leicht löslich. Er enthält bei 120° 7,46—7,47 p. c. Kalk. — Kocht man eine mit Wasser versetzte alkoholische Lösung von Cholsäure mit Kalkhydrat, so verbinden sich beide direct und man kann durch Behandlung mit Alkohol u. s. w. ein ganz ähnliches Kalksalz erhalten, welches bei 120° 7,36 Kalk, 66,81 C, 9,09 H enthielt (Atomgew. 4410. Die Rechnung nach C_{42} H_{32} O_8 Ca O fordert 7,5 Ca O, 67,19 C, 8,42 H).

Cholsaures Silber erhält man durch Fällung einer neutralen ammoniakalischen Cholsäurelösung mit etwas saurer salpetersaurer Silberlösung als weissen, an der Luft nicht schwarz werdenden, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Essigsäure leichter löslichen Niederschlag; bei 100° enthält es 9,68—9,86 Ag O, 64,71—64,24 C, 8,85—8,84 H, ist also ein saures Salz (Atomgew. 13269). — Wenn man dagegen eine mit kohlens. Natron bis zur alkalischen Reaction versetzte Cholsäurelösung abdampft, aus dem Rückstande durch absoluten Alkohol das cholsaure Natron auszieht, die Lösung wieder verdunstet, den Rückstand in Wasser löst und durch eine Auflösung von geschmolzenem salpeters. Silber fällt, so erhält man einen gelatinösen, beim Trocknen sehr zusammenschrumpfenden, bräunlich werdenden, in Wasser wenig, in Alkohol und Essigsäure leicht löslichen Niederschag, welcher bei 100° 21,64 Ag. O, 56,83 C, 7,73 H enthält, also das neutrale Salz ist (Atomgew. 5257).

Das auf die zuletzt erwähnte Art erhaltne cholsaure Natron krystallisirt bei Vermischung seiner alkoholischen Lösung mit Aether in feine büschelförmig vereinigte Nadeln, es ist weiss, rein bitter, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. In der Lösung

entsteht durch Sublimat ein weisser, durch Eisenchlorid ein hellgelber durch schwefelsaures Kupfer ein blauer Niederschlag, sämmtlich in Alkohol löslich, obgleich der letztere nur schwer. Schwefels. Magnesia wird gar nicht gefällt. Das Natronsalz enthält bei 100° 7,40—7,38 NaO, 67,26—67,27 C, 9,42—9'38 H (Atomgew. 4892).

Cholsaures Blei. Bleiessig giebt in neutralen chols. Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag, den man durch Decantation wäscht, in Alkohol auflöst, filtrirt und durch Abdampfen in warzig-krystallinischen, in Wasser wenig, in Alkohol und Essigsäure gut löslichen Massen anschiessen lässt. Bei 120° enthält er 26,18—26,19 PbO, 52,78—52,77 C, 7,21—7,15 H (Atomgew. 3929).

Cholsaurer Baryt wird am besten erhalten, wenn man in kochendes Barytwasser eine kochendheisse alkoholische Cholsäurelösung giesst, indem man stark umschüttelt; der dicke Niederschlag wird mit luftfreiem Wasser gewaschen und auf einem Ziegelsteine getrocknet. Er ist weiss, porös, in Wasser wenig, in Alkohol und Essigsäure ziemlich leicht löslich. Bei 120° enthält er 17,96—17,97 BaO, 59,97—60,10 C, 8,7—8,75 H. Atomgew. der Säure 4368.

Die Cholsäure entsteht aus Gallensäurehydrat durch Austreten von 2 CO_2 und NH_3.

Behandlung der Galle mit kohlensaurem Kali lieferte den Verf. keine andern Producte, als welche die Gallensäure auch für sich beim längern Kochen liefert. Nämlich Taurin und einen in Alkohol löslichen, mit Wasser milchig werdenden Körper. (*Annal. der Chem. u. Pharm. L. p.* 235—258.)

Ueber das Limon, von Dr. C. Schmidt.

Wahrscheinlich ist dieser von Bernays in den Kernen der Citronen und Apfelsinen aufgefundene Stoff in den Samen aller Aurantiaceen enthalten. Aus der Untersuchung des Verf. geht hervor, dass er weder eine Base ist, noch Stickstoff enthält. Man erhält ihn in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und zeigen als Grundform ein gerades rhombisches Prisma von 125° (approximativ mikroskopisch gemessen), meist jedoch mit einigen Abstufungen der scharfen und stumpfen Seitenkanten der Grundform. Diese Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Ammoniak, etwas leichter in Mineralsäuren, viel leichter in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kali, aus welcher Lösung sie durch Säuren unverändert wieder gefällt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blutrother Farbe, Wasser fällt sie aus dieser, so wie aus der alkoholischen und essigsauren Lösung unverändert; in der Wärme erfolgt Verkohlung; mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, bleibt kein Baryt in Lösung. Aus Essigsäure krystallisirt

diese Substanz leicht; die Krystalle haben die Form der aus Alkohol erhaltenen und sind frei von chemisch gebundener Essigsäure. Die alkoholische Lösung reagirt neutral; sie giebt weder mit Platinchlorid noch mit Quecksilberchlorid, weder mit Blei- noch mit Siber-, Kali-, Baryt- und anderen Salzen Niederschläge (wobei letztere natürlich in Alkohol gelöst sein müssen, da sonst die reine Substanz durch das Wasser der Salzlösung gefällt wird). Sie kann bis auf 200° ohne Veränderung oder erheblichen Gewichtsverlust erhitzt werden; in höherer Temperatur wird sie gelblich und schmilzt bei 244° zu einem gleich gefärbten, schmelzenden Harz ähnlichen Liquidum, das amorph wieder erstarrt und selbst nach mehreren Tagen keine Spur krystallinischer Structur zeigt, jedoch in Essigsäure durch längeres Erwärmen wieder gelöst, in der Form und mit den Eisenschaften der ursprünglichen ungeschmolzenen Substanz krystallisirt. Die Indifferenz dieses Stoffes gegen Oxydationsmittel ist merkwürdig; concentrirte Salpetersäure löst ihn, namentlich in der Wärme, die Lösung ist schwach gelblich, und selbst nach längerem Erwärmen wird er durch Wasser im unveränderten Zustande aus der Lösung gefällt. Beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali keine Veränderung, eben so wenig durch freie Chromsäure, d. h. Schwefelsäure und chromsaures Kali, in deren Lösung er selbst nach stundenlangem Kochen unverändert herumschwimmt. Die essigsaure Lösung schmeckt stark bitter, doch scheinen die physiologischen Wirkungen eben nicht bedeutend; 60 Milligramme, in Essigsäure gelöst und früh Morgens nüchtern eingenommen, brachten beim Verfasser keine erhebliche Wirkung hervor; im Harne konnte nichts nachgewiesen werden; eben so erfolglos wurden einem nüchternen Hunde 25 und einem Hänfling 10 Milligramme beigebracht.

Die Elementarzusammensetzung ergab vollkommene Identität des aus Citronen- und Apfelsinenkernen bereiteten Stoffes, und zwar im Mittel mehrerer Analysen in 100 Theilen:

C	66,09	42	66,17
H	6,55	25	6,55
O	27,36	13	27,32

Die Formel ist die des bei 100° getrockneten Phloridzins plus 2 Aequiv. Sauerstoff; directe Versuche mit Reductionsmitteln, wie schwefliger Säure, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff im Entstehungsmoment und dem elektrischen Strom, ergaben jedoch durch negative Resultate den Beweis, dass dieser Stoff der Phloridzin-Reihe nicht beizuzählen sei, zumal die charakteristische Zersezzung des Salicins durch Chromsäure hier fehlte. Das Mischungsgewicht konnte nicht bestimmt werden, da es unmöglich war, Verbindungen dieser Substanz mit anderen Stoffen zu erhalten. (*Göttinger gel. Anz. St.* 121.)

Digitized by Google

Tension des Wasserdampfes von — 32° bis 100°, nach Regnault.

Durch eine Reihe neuer, sehr sorgfältig angestellter Versuche, deren specielle Beschreibung schon ausserhalb der Gränzen des Centralblattes fallen würde, ist Regnault zu folgenden Zahlen für die Tension des Wasserdampfes von — 32° bis + 100° gekommen.

Temperatur in Graden C.	Spannung in Millim. Quecksilber.	Differenz.	Temperatur in Graden C.	Spannung in Millim. Quecksilber.	Differenz.
— 32°	0,310		3°	5,687	
		0,026			0,410
31	0,336		4	6,097	
		0,029			0,437
30	0,365		5	6,534	
		0,032			0,464
29	0,397		6	6,998	
		0,034			0,494
28	0,431		7	7,492	
		0,037			0,525
27	0,468		8	8,017	
		0,041			0,557
26	0,509		9	8,574	
		0,044			0,591
25	0,553		10	9,165	
		0,049			0,627
24	0,602		11	9,792	
		0,052			0,665
23	0,654		12	10,457	
		0,057			0,705
22	0,711		13	11,162	
		0,063			0,746
21	0,774		14	11,908	
		0,067			0,791
20	0,841		15	12,699	
		0,075			0,837
19	0,916		16	13,536	
		0,080			0,885
18	0,996		17	14,421	
		0,088			0,936
17	1,084		18	15,357	
		0,095			0,989
16	1,179		19	16,346	
		0,105			1,045
15	1,284		20	17,391	
		0,114			1,104
14	1,398		21	18,495	
		0,123			1,164
13	1,521		22	19,659	
		0,135			1,229
12	1,656		23	20,888	
		0,147			1,296
11	1,803		24	22,184	
		0,160			1,366
10	1,963		25	23,550	
		0,174			1,438
9	2,137		26	24,988	
		0,190			1,517
8	2,327		27	26,505	
		0,206			1,596
7	2,533		28	28,101	
		0,225			1,681
6	2,758		29	29,782	
		0,246			1,766
5	3,004		30	31,548	
		0,267			1,858
4	3,271		31	33,406	
		0,282			1,953
3	3,553		32	35,359	
		0,326			2,052
2	3,879		33	37,411	
		0,345			2,154
1	4,224		34	39,565	
					2,262
0	4,600		35	41,827	
		0,340			2,374
+ 1	4,940		36	44,201	
		0,362			2,490
2	5,302		37	46,691	
		0,385			2,611
3	5,687		38	49,302	

Digitized by Google

Temperatur in Graden C.	Spannung in Millim. Quecksilber.	Differenz.	Temperatur in Graden C.	Spannung in Millim. Quecksilber.	Differenz.
38°	49,302	2,737	69°	223,165	9,928
39	52,039	2,867	70	233,093	10,300
40	54,906	3,004	71	243,393	10,680
41	57,910	3,145	72	254,073	11,074
42	61,055	3,291	73	265,147	11,477
43	64,346	3,444	74	276,624	11,893
44	67,790	3,601	75	288,517	12,321
45	71,391	3,767	76	300,838	12,762
46	75,158	3,935	77	313,600	13,211
47	79,093	4,111	78	326,811	13,677
48	83,204	4,295	79	340,488	14,155
49	87,499	4,483	80	354,643	14,644
50	91,983	4,679	81	369,287	15,148
51	196,661	4,882	82	384,435	15,666
52	101,543	5,093	83	400,101	16,197
53	106,636	5,309	84	416,298	16,743
54	111,945	5,533	85	433,041	17,303
55	117,478	5,766	86	450,344	17,877
56	123,244	6,007	87	468,221	18,466
57	129,251	6,254	88	486,687	19,072
58	135,505	6,510	89	505,759	19,691
59	142,015	6,776	90	525,450	20,328
60	148,791	7,048	91	545,778	20,979
61	155,839	7,331	92	566,757	21,649
62	163,170	7,621	93	588,406	22,334
63	170,791	7,923	94	610,740	23,038
64	178,714	8,231	95	633,778	23,757
65	186,945	8,551	96	657,535	24,494
66	195,496	8,880	97	682,029	25,251
67	204,376	9,220	98	707,280	26,025
68	213,596	9,569	99	733,305	26,695
69	223,165		100	760,000	

(*Annal. de Ch. et de Phys. Trois. Sér. XI.* 1844. *Juill. p.* 273—335.)

Ueber die Gase des Blutes, von Gay-Lussac.

Durch die Arbeit von Magnus, welcher (Centralbl. 1837. p. 463.) im venösen Blute Kohlensäuregas nachwies, ist das Uebergewicht in Bezug auf die Theorie der Respiration auf die Seite jener Ansicht geworfen worden, nach welcher die Bildung der Kohlensäure nicht in

Digitized by Google

den Lungen selbst, sondern während der Ernährung im Haargefässnetze Statt findet. Dem ersten Theile dieser Arbeit konnte man einwerfen, dass darin nur venöses Blut untersucht und nur die Kohlensäure bestimmt sei; im zweiten Theile hat daher MAGNUS seine Versuche auch auf arterielles Blut ausgedehnt und neben dem Gehalte an Kohlensäuregas auch das Sauerstoffgas und Stickstoffgas bestimmt. GAY-LUSSAC findet nun, dass die Resultate dieses zweiten Theiles den aus dem ersten Theile gezogenen Schlüssen widersprechen. Er lässt dabei die von MAGNUS selbst gemachte Bemerkung, dass die gesammelte Luft keineswegs als das Ganze der im Blute enthaltenen Luftmenge angesehen, daher auch nicht zu directen Vergleichungen benutzt werden könne, zu sehr unberücksichtigt *, zieht ferner alle Versuche mit venösem auf der einen und alle mit arteriellem Blute auf der andern Seite ohne Unterschied in zwei Mittel zusammen (ein mindestens sonderbares Verfahren), und findet nun durch Vergleichung beider freilich, dass das venöse Blut weniger Kohlensäure enthalte, als das arterielle. Auch Stickstoff ist im arteriellen Blute mehr enthalten, als im venösen. Dagegen stimmt allein der Sauerstoffüberschuss des arteriellen Blutes mit der Theorie zusammen. Man kann nun aber, da die Kohlensäurebestimmungen gänzlich widersprechend sind, nicht das relative Volumenverhältniss von absorbirtem Sauerstoff und gebildeter Kohlensäure im Blute aus den vorliegenden Versuchen direct schliessen. Nimmt man mit DAVY an, dass der Mensch per Minute 13 Cub.-Zoll Kohlensäure ausathmet, dass das Herz bei jeder Contraction 1 Unze, also per Minute circa 75 Unzen oder 115,7 Cub.-Zoll Blut passiren lässt, so macht diess 11,23 Volumenprocente an Kohlensäure. Da nun nach der Theorie von je 4 Vol. absorbirten Sauerstoffs 3 in Kohlensäure und 1 in Wasser übergehen sollen, so müsste also das Blut, um jene Kohlensäure zu produciren 14,97 Volumenprocent Sauerstoff aufnehmen (16 mal so viel, als reines Wasser bei Gegenwart atmosphärischer Luft); und, da im Venenblute immer noch freier Sauerstoff auftritt, so ist diese Quantität noch zu vermehren. In dieser ganz ausserordentlichen Löslichkeit des Sauerstoffgases im Blute, welche die neue Theorie verlangt, sieht G.-L. den Haupteinwurf gegen dieselbe. Es scheint durchaus nothwendig zu sein, dass man von vornherein keine blosse Absorption, sondern eine wirkliche Verbindung des Sauerstoffs mit dem Blute in den Lungen annimmt.

Nach neuen Versuchen von BOURGERY macht das Herz im Mittel 60 Pulsationen per Minute, welche 2,3 Litres Blut fortschaffen, und in derselben Zeit geschehen 15 Inspirationen à ½ Litre. Es ist also das Volumen des Blutes 3,26 mal kleiner, als das in gleicher Zeit damit in Berührung kommende Luftvolumen. Nimmt man also an, dass das venöse Blut sein gleiches Volumen Kohlensäure auflöse, so

---

* Meint wenigstens, dass trotzdem die relativen Gasquantitäten dieselben sein müssten.

Digitized by Google

muss es nach DALTON's Gesetz, um 4 Volumenprocent Kohlensäure an die Luft abgeben zu können, mindestens (1 + 3,26) 4 = 17 Volumenprocent wirklich aufgelöst enthalten. Zu Bildung dieser Kohlensäure muss aber mindestens eben so viel Sauerstoff absorbirt werden.

Schon diese Betrachtungen reichen nach dem Verf. hin, zu zeigen — dass entweder die Resultate von MAGNUS nicht richtig sein können, oder die Lehre von der ausschliesslichen Bildung der Kohlensäure in der Haargefässnetzen falsch sei. Der Verf. ist mit MAGENDIE in einer Reihe ausführlicher Untersuchungen über diesen Gegenstand begriffen. (*Ann. de Ch. et de Ph. Trois. Sér. XI.* 1844. *Mai p.* 1—16.)

Ueber die verschiedenen Arten der calcinirten Magnesia, von MIALHE.

Bekanntlich theilte der Verfasser vor längerer Zeit eine Formel für eine sogenannte *Medicina magnesiae* mit, und GOBLEY bemerkte später, dass man das Verhältniss des Wassers in dieser Formel (20 Wasser, 80 Syrup, 8 Magnesia) sehr vergrössern müsse (auf 87 Wasser, 30 Syrup, 8 Magnesia), wenn das Mittel nicht von selbst beim Stehen fest werden solle. MIALHE hat nun, so oft er mit englischer calcinirter Magnesia operirte, nach seiner Formel nie ein solches Festwerden beobachtet, während diess mit anderer Magnesia, die ebenfalls so viel Wasser enthielt, als die englische, in der That eintrat.

Die englische Magnesia ist sehr weiss und leicht, in Säuren leicht löslich, fast vollkommen kohlensäurefrei; sie enthält 12 bis 20 p. c. Wasser, wie schon vor längerer Zeit DUBAIL nachgewiesen hat. Diese Magnesia ist, wegen ihres veränderlichen Wassergehaltes, nicht als ein bestimmtes Hydrat, sondern als ein Gemenge von Hydrat und wasserfreiem Oxyd anzusehen. Sie ist jedenfalls auch durch Glühen des wasserhaltigen kohlensauren Salzes bereitet, dann aber während längerer oder kürzerer Zeit der feuchten Luft ausgesetzt worden. Wenn man sich selbst calcinirte Magnesia bereitet und dieselbe an der Luft liegen lässt, so hat sie in 2 bis 3 Tagen alle Eigenschaften der englischen Magnesia angenommen. Bereitet man sich dagegen absichtlich Magnesiahydrat, so giebt dieses mit Wasser und Syrup ein fest werdendes Gemisch.

Man hat hier also denselben Unterschied, wie zwischen dem an der Luft zerfallenen Kalk (Sparkalk) und dem rasch mit Wasser gelösten. Der letztere allein giebt an der Luft fest werdende Mörtel. Die Magnesia zieht an der Luft neben dem Wasser nur sehr wenig oder keine Kohlensäure an; in trockner Luft kann man calcinirte Magnesia Jahre lang liegen lassen, ohne dass sie merklich kohlensauer wird. Auch der Kalk hat bekantlich weit mehr Verwandt-

Digitized by

schaft zum Wasser, als zur Kohlensäure, wenn auch nicht in dem Grade.

Man hat also für medicinischen Gebrauch wohl zu unterscheiden:

1. wasserfreie ätzende Magnesia. Diese wird man für sich gar nicht, oder nur in kleinen Gaben anwenden dürfen, sie ist aber die allein anwendbare zu Festmachung des Copaivabalsams und Terpenthinöls;

2. die in der Luft zerfallene Magnesia, d. h. das der englischen Magnesia ähnliche durch freiwillige Wasseranziehung an der Luft entstandene Gemenge von Hydrat und Oxyd (*Magnesia hydratée au cinquième*). Diese Form ist die für den innern Gebrauch am meisten geeignete und mit ihr kann man die *Medicina magnesiae* bereiten, ohne dass sie fest wird;

3. gelöschte Magnesia, oder vollständiges Magnesiahydrat; eignet sich nicht zu Anwendung in flüssiger Form, da die Gemische fest werden. (*J. de Ph. et de Ch.* 1844. *Juin p.* 469—477.)

Kleinere Mittheilungen.

Brasilianische Kastanien. Unter diesem Namen consumirt man schon längere Zeit die Früchte der *Bertholletia excelsa* in Lissabon u. London als Delicatesse, seit einiger Zeit auch in Paris, wo das Kilogr. 1 Fr. 60 Cent. kostet (aber bei grösserer Consumtion ungleich billiger zu stehen kommen würde). Die Frucht, brasil. *capucaya*, portug. *castanhas de Maranhao*, engl. *Brazil nuts*, franz. *châtaignes du Brésil* genannt, ist eine 3 bis 4 Centim. lange, hökrige, unregelmässig dreieckige, blass zimmtbraune, einsamige Nuss, welche einen Samen von gleicher Gestalt einschliesst, dessen Eiweisskörper trotz des langen Transports sehr mild und süss schmeckt. Der Baum ist von Humboldt u. Bonpland genau beschrieben; er ist besonders am Orinoko häufig; die Frucht ist eigentlich eine grosse 4fächerige Nuss, jedes Fach enthält 5 bis 6 solcher einsamigen Nüsse, wie wir sie bekommen. Die Blüthe ist den Botanikern noch nicht bekannt, soll aber gelb und der Blüthe von *Bombax ceiba* ähnlich sein. Die Samen sind sehr reich an Oel, welches in Brasilien schon lange zum Speisen und Brennen benutzt wird. Dareau fand, dass die Eiweisskörper etwa 50 p. c. vom Gewichte der ganzen Nüsse bilden, dass sie sich leicht auspressen lassen und dabei etwa 20 p. c. eines gelblichen, bei 0° festen, bei + 10° halbflüssig Oeles geben. Durch Röstung des Oelkuchens u. Behandlung mit wenig Wasser kann man aus demselben noch ein Brennöl gewinnen. Das kalt gepresste Oel ist ein sehr gutes Speiseöl; es scheint nicht trocknend zu sein; in kaltem Alkohol löst es sich wenig, in heissem Alkohol und Aether leicht; durch etwas Schwefelsäure wird es getrübt und geschwärzt, bei längerm Stehen aber unter Bildung eines schwarzen Absatzes entfärbt; durch Salpetersäure wird es erst gelb, dann schmutzigweiss und halbfest; mit Pouyet's Reagens verwandelt es sich in einen dicken Schleim, der sich später in eine untere, weisse und feste, und in eine obere, gelbe und halbflüssige Schicht trennt; der fest gewordene Theil wird an der Luft graulich, mit Alko-

Digitized by Google

hol erhitzt und zwischen Fliesspapier ausgepresst, hinterlässt er ein dem seinigen fast gleiches Gewicht unreines Elaidin. Mit Kali und Ammoniak lässt sich das Oel leicht verseifen. An der Luft bleibt es flüssig; lässt man es durch künstliche Abkühlung erstarren und presst es dann zwischen Fliesspapier aus, so erhält man ein festes, dem Margarin und Stearin analoges Fett. (*J. de Ph. et de Ch.* 1844. *Août p.* 132—135.)

Causticum viennense in Stangen, nach Filhos. Ein langes Bleirohr von 6—10, höchstens 18 Millim. lichter Weite wird mittels eines umgeschlungenen und an einem Ende fest gemachten Fadens in 12—18 Centim. lange Stücken zerschnitten, die Stücken darauf an einem Ende mittels eines hineingesteckten Bolzens und eines Hammers geschlossen, während man das andere Ende offen lässt und diese Röhrenstücke mit der Oeffnung nach oben in Sand oder feuchte Erde stellt, so dass sie nur wenig daraus hervorragen. Man schmilzt nun in einem eisernen, mit Ausguss versehenen Löffel 120 Gr. Aetzkali, erhitzt bis zum Rothglühen, rührt jetzt mittels eines Eisenstabes 40 Gr. Aetzkalk hinein, welcher sich darin vertheilt, ohne die Flüssigkeit merklich zu verdicken, und giesst sogleich die Röhrenformen voll. Nach dem Erkalten nimmt man die Formen aus dem Sande, gleicht das obere Ende ab und schabt das Bleirohr möglichst dünn, so aber, dass ein vollkommen zusammenhängender, von jedem Loche oder Risse freier Ueberzug zurückbleibt. Die so mit einer Bleihülle umgebenen Aetzstangen bewahrt man in gut verschlossenen Fläschchen so auf, dass man auf den Boden eine Schicht Aetzkalk bringt, in diese das unbedeckte Ende der Stange steckt und darauf die Flasche schliesst, nachdem man, um Erschütterungen zu vermeiden, zwischen den Pfropf und die Stange etwas Baumwolle gebracht hat. Beim Gebrauch entblösst man nun mittels eines Messers das Aetzmittel an der erforderlichen Stelle in der gehörigen Ausdehnung. (*Journ. de Pharm. et de Ch.* 1844. *Août p.* 137—138.)

Formeln für innerliche Anwendung des Jodquecksilbers. Gibert lässt als Antisyphiliticum in der Regel täglich des Morgens einen Esslöffel folgenden Syrups nehmen: 1 Gr. Quecksilberjodid und 50 Gr. Jodkalium werden in 50 Gr. Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit 2400 Gr. weissem Zuckersyrup von 30° B. vermischt. — Nur wo der Kranke den Geschmack dieses Syrups nicht vertragen kann, giebt Gibert Pillen aus 10 Centigr. Quecksilberjodid, 5 Centigr. Jodkalium, 50 Centigr. Gummi arabicum u. Honig *q. s. ut f. pilulae No. XX.* (*Bullet. de thérap.* 1844. *Juin.*)

Jack's Terpenthinölseife. Nach Jack soll man 1 Th. trockne gepulverte Seife mit 16 Th. Terpenthinöl über Nacht digeriren, dann durch Erwärmung die völlige Auflösung bewirken, die Flüssigkeit in Opodeldocgläser ausgiessen, worin sie beim Erkalten erstarrt. Kampher und ätherische Oele kann man nach Belieben zusetzen. (*Journ. de Pharm. et de Ch. Août* 1844. *p.* 150.)

Debergue's Salbe gegen Hämorrhoidalschmerzen. 30 Th. *Ung. popul.*, 4 Th. *Extr. Bellad.*, 0,6 Th. *Extr. Opii aq.* (*Journ. de Pharm. et de Ch. Août* 1844. *p.* 144.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

☞ Anstellungsgesuch zweier Pharmaceuten. ☜

Zwei mit den empfehlendsten Zeugnissen versehene Pharmaceuten wünschen zu Neujahr 1845 anderweit placirt zu werden. Gefällige frankirte Offerten ertheilt schnell und kostenfrei das Comptoir von

Clemens Warnecke in ***Braunschweig.***

So eben ist bei **J. C. Mäcken, Sohn** in **Reutlingen** erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Blaha, H., populäres Lehrbuch der Chemie,
für Jedermann verständlich vorgetragen, besonders aber zum Gebrauch in Gewerb- und Realschulen eingerichtet. Mit 19 Holzschnitten und einem vollständigen alphabetischen Sachregister. 22½ Bogen. 1844. Pr. 2 Fl. oder 1 Thlr. 7½ Ngr. (6 gGr.)

Der Verfasser steht auf dem Standpunkte der neuesten Forschungen dieser, für das praktische Leben so wichtigen, Wissenschaft. Die gelungene Verbindung der Theorie und Praxis sichert diesem Buche eine allgemeine Verbreitung.

Bei **August Hirschwald** in **Berlin** ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Die Entdeckung

der wahren Pflanzennahrung.

Mit Aussicht zu einer Agrikulturphysiologie.

Dargestellt von

Dr. C. H. Schultz,

Professor ord. an der Universität zu Berlin.

gr. 8. Preis ⅔ Thlr.

Bei **Leopold Voss** in **Leipzig** erschien so eben:

Das vegetabilische Leben

und die

chemische Affinität

in ihren gegenseitigen Beziehungen dargestellt

von

Dr. Eduard Lösche.

gr. 8. 20 Ngr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

30. Octbr. 1844. № 46.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Goldoxyde, den Cassius'schen Goldpurpur und das Knallgold, von Figuier. — Ueber die schwefligsauren Salze, von Dr. James Sheridan Muspratt. — Versuche über die Oxyde des Wismuths, von Arppe.

KL. MITTH. Haltbare schwarze Tinte, nach Emil Winckler. — Ueber den Ursprung der Monesia, nach Virey. — Diday's Tripperlatwerge. — Darstellung von Benzoësäure. — Analyse der Milch eines Bocks. — Darstellung von Aetzkali u. Aetznatron. — Rösten der Schwefelmetalle.

Ueber die Goldoxyde, den Cassius'schen Goldpurpur u. das Knallgold, von Figuier.

I. Goldoxydul. Was Berzelius als solches beschreibt, ist wahrscheinlich ein Gemenge von Gold mit Goldoxydul. Man kann sich Goldoxydul darstellen:

1) Nach Berzelius durch Zersetzung von Goldchlorür mit Aetzkali. Soll diese Methode gelingen, so muss man Goldchloridlösung in einem mit Thermometer versehenen Sandbade nicht über 150° unter stetem Umrühren erhitzen, bis sie lebhaft canariengelb geworden ist, und dann das Aetzkali hinzugiessen; man erhält augenblicklich einen schwarzvioletten Niederschlag von Goldoxydul, während die gelbe Lösung noch etwas Goldoxydul gelöst hält, welches man nach dem Filtriren durch vorsichtige Sättigung mit Salpetersäure niederschlagen kann.

2) In eine säurefreie verdünnte Lösung von Goldchlorid giesst man salpetersaures Quecksilberoxydul. Scheidet sich der Niederschlag nicht augenblicklich ab, so thut er diess, wenn man zum Sieden erhitzt. Man hüte sich vor einem Ueberschuss des Quecksilberoxydulsalzes, da er die Bildung von Calomel bedingt, welches sich dem Goldoxydul beimischt.

3) Kocht man das durch Salpetersäure aus golds. Kali erhaltene Goldoxyd mit Essigsäure und dampft die stark gefärbte Flüssigkeit fast zur Trockne ein, so scheidet sich viel Goldoxydul ab.

Digitized by

4) Wenn man eine Auflösung von frisch gefälltem Goldoxyd in Kali brauchen will, so scheidet sich, an der Luft sowohl als im Vacuo, bei hoher und bei niederer Temperatur, Goldoxydul ab, besonders in der Siedhitze. Diess hat schon Pelletier beobachtet, welcher aber den bei Concentration dieser Lösungen fallenden Niederschlag für Goldoxyd hielt. Es entwickelt sich dabei kein Sauerstoff, und es scheint also, als ob sich neben dem Goldoxydul noch eine höhere saure Oxydationsstufe des Goldes bilden müsse. Sättigt man die vom Goldoxydul getrennte Lösung mit Salpetersäure, so fällt — unter Entwicklung von etwas aus der Luft angezogener Kohlensäure — Goldoxyd nieder, aber die Flüssigkeit bleibt gelb, trübt sich beim Stehen, wird grün und scheidet Gold ab, indem sich kleine Gasblasen entwickeln; durch Chlorbaryum giebt sie einen grünlichen Niederschlag, von Zinkvitriol wird sie augenblicklich reducirt.

5) Kocht man neutrales Goldchlorid mit ätzendem oder kohlensaurem Kali oder Natron, so bildet sich reichlich Goldoxydul. Der bei der Elkington'schen Vergoldungsmethode, wo die Flüssigkeit durch Kochen von Chlorgold mit doppelkohlens. Kali bereitet wird, sich bildende Absatz ist kein Gold, sondern Goldoxydul, die Flüssigkeit enthält also das Gold nicht als Oxydul, sondern als Oxyd und als Säure; fällt man sie durch Chlorbaryum und behandelt den Niederschlag mit Salpetersäure, so erhält man Goldoxyd. Der wesentliche Vorgang bei dieser Vergoldung besteht in der oben erwähnten Zerlegung des goldsauren Kalis, welche in der Siedhitze eintritt, und das Gold scheidet sich aus jener höhern hypothetischen Oxydationsstufe ab; wenn die Flüssigkeit nicht mehr vergolden will, enthält sie noch viel Gold, aber nur als Kaliumgoldchlorid.

6) Behandelt man Goldchlorid bei Gegenwart eines Ueberschusses von fixem Alkali mit Pflanzenaufgüssen, so scheidet sich Goldoxydul ab; eben so wirken Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure. Ist kein überschüssiges Alkali da, so scheidet sich metallisches Gold ab. Kocht man also Goldchlorid mit Weinsäurelösung, so erhält man metallisches Gold; filtrirt man noch vor völliger Zersetzung und versetzt das Filtrat mit Kali im Ueberschuss, so fällt Goldoxydul nieder.

Eigenschaften. Das Goldoxydul ist im hydratischen Zustande ein schwarzviolettes Pulver, trocken ist es blauviolett. Es zersetzt sich erst bei 150° unter Sauersoffentwicklung. Trocken ist es völlig unlöslich in Wasser, ganz frisch abgeschieden geht es aber mit Wasser als eine klare blaugefärbte Flüssigkeit durchs Filter, welche sich aber bei mehrtägigem Stehen unter Bildung eines Absatzes von Goldoxydul entfärbt. In Weingeist löst es sich nicht. Durch Salzsäure zerfällt es in Goldchlorid und metallisches Gold. Mit Jodwasserstoffsäure giebt es grünliches Goldjodür, welches sich zum Theil im Ueberschuss der Säure mit gelber Farbe löst. Kocht man die Flüssigkeit, so entwickelt sich Jod und Gold wird abgeschieden. Eben so verhält sich Bromwasserstoffsäure. Von Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure wird es nicht verändert, von Königswasser sogleich gelöst, in Kali und Natron löst es sich nur in *statu nascenti;* mit

Ammoniak giebt es eine ausserordentlich leicht detonirende violette Verbindung; von Wasserstoffgas wird es leicht reducirt. Organische Substanzen sind ohne Wirkung darauf, auch das directe Sonnenlicht. Wenn Berzelius das Goldoxydul als ein grünes, äusserst zersetzbares Pulver schildert, so liegt diess daran, dass die Temperatur von 210°, die er als das Maximum der bei Production des Goldchlorids zulässigen Erhitzung angiebt, schon viel zu hoch ist, also ein mit metallischem Golde gemengtes Product geben muss. Dampft man Goldchlorid fast zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand unter stetem Umrühren auf 205°, so erhält man ein schmutziggelbes Pulver, welches schon bei Behandlung mit destillirtem Wasser viel Gold absetzt. Uebergiesst man es mit Kalilauge und rührt um, so bildet sich scheinbar ein dunkelgrüner Niederschlag; in der Ruhe setzt sich aber unten metallisches Gold, darüber violettes Goldoxydul ab, und oben steht eine gelbe Lösung von Goldoxydul in Kali. Wirft man Alles auf ein Filter, so läuft erst die goldhaltige Kalilösung ab, dann kann man auf die erwähnte Art durch Wasser das Goldoxydul durchs Filter waschen und behält das metallische Gold zurück.

Zusammensetzung. Der Verf. bestimmte dieselbe, indem er das Oxydul in einem Kugelrohre glühte, und sowohl den Goldrückstand, als das entwickelte Sauerstoffgas bestimmte. No. 1. u. 2. war mit dem durch salpetersaures Quecksilberoxydul dargestellten Oxydul angestellt, No. 3. mit Oxydul aus Goldchlorür und Kali, No. 4. mit dem Präparate aus Goldoxyd und Kali:

	1.	2.	3.	4.				
Gold	96,05	96,15	96,48	96,22	1	=	2486	96,13
Sauerstoff	3,95	3,85	3,52	3,78	1	=	100	3,87
	100,00	100,00	100,00	100,00			2586	100,00.

II. Cassius'scher Purpur. Der Verf. kommt durch seine Versuche zu dem von allen bisherigen Meinungen ganz abweichenden Resultate, dass der Goldpurpur eine ganz feste Verbindung von Zinnoxyd mit Goldoxydul, und zwar ein wasserhaltiges zinnsaures Goldoxydul = 3 SnO_2 + Au O + 4 H O sei. Es wäre diess nach Frémy's Ansicht von der Zinnsäure das neutrale Salz. Es giebt aber auch einen Goldpurpur, welcher wasserfreies doppelt zinnsaures Goldoxydul = 6 SnO_2 + Au O ist. Je nach der Darstellungsmethode sind jener festen Verbindung veränderliche Mengen Zinnoxyd beigemengt.

Auf die einfachste und sicherste Weise erhält man (wie schon Pelletier beobachtete) Goldpurpur von der ersten Form, wenn man in eine von freier Säure möglichst befreite und dergestalt verdünnte Goldlösung, dass sie per Litre 26—30 Grm. Gold enthält, blanke Zinngranalien bringt. Beim Stehen bildet sich bald der purpurne Niederschlag. Zuweilen bleibt er, wie das Goldoxydul, in der Flüssigkeit suspendirt, dann genügt aber Zusatz von etwas Kochsalz und leichte Erwärmung, um ihn abzuscheiden. Wenn man die Flüssigkeit mit

dem suspendirten Goldpurpur vom Zinn abgiesst, muss man sich sehr hüten, keine Zinntheile mit hinüber zu bekommen. Das rückständige Zinn ist mit abgeschiedenem Golde gemengt, das Filtrat enthält Zinnchlorid. Es bildet sich also jedenfalls zuerst auf Kosten eines Theiles von Goldchlorid unter Abscheidung von Gold Zinnsesquichlorid u. s. w. Diese Reaction des Zinns auf Goldlösungen ist sehr empfindlich und zu Nachweisungen kleiner Goldmengen brauchbar.

Kocht man Goldoxydul mit einer Auflösung von Zinnoxyd in Kali, so bildet sich ganz derselbe Goldpurpur. Behandelt man Goldpurpur mit Salzsäure, so erhält man eine Lösung von Zinnchlorid ohne Spur von Chlorür; eben so zieht kochende Kalilauge nur Zinnoxyd, nicht Zinnoxydul aus. Der Rückstand ist im ersten Falle nur metallisches Gold.

Untersucht man die nach verschiedenen Methoden dargestellten Goldpurpure, so kommt man zu höchst widersprechenden Resultaten. Behandelt man aber alle diese Producte mit kochender Kalilauge, so zieht diese aus allen einen veränderlichen Ueberschuss von Zinnoxyd aus und der Rückstand ist von constanter Zusammensetzung. Der Verf. bestimmte zuerst durch Glühen der Verbindung in einer Glasröhre das Wasser, behandelte den Rückstand mit Königswasser und fällte aus der Lösung das Gold durch Eisenvitriol. Man erhielt so 1. aus einem durch Zinnsalz dargestellten und nachher mit Kali behandelten, 2. aus einem nach Pelletier erhaltenen, nicht erst mit Kali behandelten Purpur:

	1.	2.				
Goldoxydul	44,41	44,76	1	=	2586	44,30
Zinnoxyd	48,61	48,70	3	=	2805	48,02
Wasser	6,98	7,53	4	=	450	7,68
	100,00	100,00			5841	100,00.

Berzelius fand in einem Golpurpur 64 Zinnoxyd und 28,35 Gold; die Formel $6\,SnO_2 + AuO$ fordert 31,55 Goldoxydul u. 68,45 Zinnoxyd. Dieses Präparat enthielt also die doppelte Menge Zinnoxyd.

Goldoxyd. Keine der üblichen Darstellungsmethoden entspricht allen Anforderungen. Bei Anwendung des doppeltkohlensauren Kalis verliert man viel Goldoxyd, welches als Chlorgoldkalium und Goldoxyd-Kali wieder in Auflösung geht; nimmt man Magnesia, so ist das Resultat besser, aber der Process dauert lange und man verliert doch auch durch Bildung von Chlorgoldmagnesium. Besser ist es noch, das Goldchlorid durch Chlorbaryum zu fällen. Als beste Methode empfiehlt jedoch der Verf., die Goldchloridlösung durch kohlens. Natron zu fällen und das in Lösung gegangene Goldoxyd durch Schwefelsäure wieder abzuscheiden. Man raucht zu dem Ende Goldauflösung fast zur Trockne ab, bewirkt die Wiederauflösung des gebildeten Chlorürs durch einige Tropfen Königswasser, verdünnt mit Wasser, und sättigt die braune Lösung ganz genau mit reinem, chlorfreiem, kohlensaurem Natron; nach halbstündigem Kochen, wobei man die Flüs-

Digitized by Google

sigkeit immer neutral erhält, hat sich fast $^7/_8$ des Goldes als gelbbraunes Goldoxyd niedergeschlagen. Man scheidet es ab, übersättigt das Filtrat mit kohlensaurem Natron, wodurch man das Chlorgoldnatrium in Goldoxydnatron verwandelt und neutralisirt dann durch Schwefelsäure. Beim Erhitzen scheidet sich das Gold als gelbliches Goldoxydhydrat ab, welches man mit der zuerst erhaltenen Quantität vereinigt und auswäscht.

Das so erhaltene Goldoxyd löst sich schwer in Alkalien; nur das aus goldsauren Alkalien frisch gefällte Hydrat löst sich leicht auf. Der Wassergehalt des Goldoxydhydrats ist nicht immer derselbe; so enthält das aus Goldoxyd-Magnesia, oder aus Goldoxyd-Natron durch Salpetersäure erhaltene im lufttrocknen Zustand 29 p. c. oder 10 Aequiv., dagegen das mit kohlensaurem Natron dargestellte 24 p. c. oder 8 Aeq. Wasser. Beim Trocknen im Wasserbade findet eine theilweise Reduction Statt. Die vollständige Reduction tritt bei circa 245° ein. Wasserstoffgas ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, wirkt aber schnell in der Wärme und verbrennt dabei sogar, wenn es trocken ist, mit erst grüner, später rother Flamme; das Gold bleibt mit Metallglanz zurück.

Erwärmt man Goldoxyd mässig mit Jod und Wasser, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus der sich ein hellgelbes Pulver absetzt; erhitzt man aber zum Kochen, so wird das Pulver zu metallischem Golde reducirt.

Kalter Alkohol ist ohne Wirkung auf Goldoxyd. In der Wärme tritt rasche Reduction ein.

Das auf verschiedene Art dargestellte Goldoxyd ist bald okerbraun, bald canariengelb, bald olivengrün oder schwarzgrün, bald dunkelgelb. Diess kann nur von verschiedenem Wassergehalte herrühren, denn der Sauerstoffgehalt ist stets derselbe.

Das Goldoxyd-Kali lässt sich frei von Goldoxydul nur dadurch erhalten, dass man sehr kleine Mengen freiwillig verdunsten lässt. Es ist grünlichgelb, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die alkoholische Lösung hält sich in der Kälte unverändert, bei 50° aber schon scheidet sie metallisches Gold mit brauner Farbe ab.

Intermediäres Goldoxyd. Aus dem Verhalten von Goldlösung gegen organische Substanzen und gegen Wasserstoffgas haben Oberkampf und Berzelius die Wahrscheinlichkeit der Existenz eines purpurrothen Goldoxyds AuO_2 hergeleitet. Allerdings erhält man, wenn man Goldlösung verschiedenen organischen Flüssigkeiten zusetzt, mehr oder weniger schöne rothe Färbungen, welche in der Wärme u. bei Zusatz eines Salzes einen Niederschlag absetzen; mit Goldlösung getränktes Papier wird im Lichte purpurroth, und in Goldoxyd-Kali getauchtes Papier färbt sich in der Hitze ebenfalls roth. Indessen erhält man unter denselben Umständen häufig auch eine Abscheidung von metallisch glänzendem oder braunem Golde. Salzsäure ist aus diesen Absätzen nicht im Stande, ein Spur Gold auszuziehen, selbst wenn sie vorher mit Kali gekocht worden sind; glüht man dieselben in einer Röhre, so erhält man Zersetzungsproducte organischer Sub-

stanz, aber keinen Sauerstoff; Salpetersäure oxydirt unter Entwicklung rother Dämpfe. Die organische Substanz, und der Rückstand giebt beim Calciniren keinen Sauerstoff. Leitet man über Chlorgoldlösung Wasserstoffgas, so reducirt sich nur braun gefärbtes Gold, eben so durch Phosphorwasserstoffgas; das Goldglänzendwerden eines in Chlorgold oder Goldoxyd-Kali getränkten und purpurfarbig gewordenen Papiers in einer Atmosphäre von Phosphorwasserstoffgas hat der Verf. nicht beobachten können.

Es scheint also nicht, als ob die Existenz eines Goldoxyds Au O_2 begründet sei; alle Erscheinungen lassen sich durch die dem zertheilten Golde unter gewissen Umständen eigne rothe Farbe erklären. Ist man ja auch in Betreff des Goldrubinglases jetzt einig darüber, dass nur dem feinzertheilten metallischen Golde die Färbung zugeschrieben werden könne.

Knallgold. Nach Dumas ist das Knallgold eine Verbindung von Stickstoffgold mit Ammoniak. Da nach dem Verf. auch das Goldoxydul mit Ammoniak eine explosive Verbindung bildet, so würde demnach eine neue Verbindung des Goldes mit Stickstoff anzunehmen sein. Indessen spricht schon der Umstand, dass jedes Knallgold ganz die Farbe des Goldoxydes zeigt, aus dem es dargestellt wurde, dafür, dass diese Verbindungen in der That Goldoxyd und Ammoniak enthalten. Dumas fand im Knallgold 74 Gold und 9,5 Stickstoff; die Formel $AuO_3 + 2\,(NH_3) + HO$ fordert 74 Gold und 12 Stickstoff. Am Wassergehalte dieser Verbindungen kann man gar nicht zweifeln. (*Annal. de Chim. et de Phys. Trois. Sér. XI.* 1844. *Juill. p.* 336—370.)

Ueber die schwefligsauren Salze, von Dr. James Sheridan Muspratt.

Als Gesammtresultat dieser sehr vollständigen Untersuchung ergiebt sich, dass mit wenigen Ausnahmen die schwefligsauren Salze den kohlensauren Salzen derselben Basen entsprechen. Schwefligsaures Aethyloxyd darzustellen gelang nicht. Alle Salze wurden mit schwefliger Säure dargestellt, welche aus Schwefelsäure durch Erhitzen mit metallischem Kupfer entwickelt war. In den Analysen fällt die schweflige Säure stets etwas zu gering aus, wegen des Gehaltes der Salze an Schwefelsäure und wegen des Verlustes an schwefliger Säure bei Oxydation der Salze durch Chlor und Salpetersäure. Fällt man die schweflige Säure durch salpetersauren Baryt und behandelt dann das Barytsalz mit Salpetersäure oder Chlor, so werden die Verluste geringer.

Schwefligs. Kali. Aus kohlens. Kali wurde durch schwefligsaures Gas die Kohlensäure ausgetrieben und die Lösung unter eine Glocke neben Schwefelsäure gebracht. Es schossen grosse, schiefe, rhombische Octaëder von bitterm Geschmack an, welche an der Luft feucht werden, in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich sind, in

Digitized by Google

der Hitze unter Aufblähen schweflige Säuren abgebend und ein Gemenge von schwefligsaurem Kali, Schwefelkalium und Kali hinterlassend. Die Analyse gab 32,75 schweflige Säure, 48,51 Kali. Die Formel KO, SO_2 + 2 HO fordert 32,946 SO_2 und 48,557 KaO.

Saures schwefligs. Kali erhält man durch Uebersättigung von kohlensaurem Kali mit schwefliger Säure und Fällung der Lösung durch absoluten Alkohol als weisse nadelförmige neutrale Masse, von schwefligem Nachgeschmack, welche an der Luft etwas schweflige Säure entweichen lässt. Lässt man die übersättigte Lösung in verkorkten Flaschen mehrere Wochen lang stehen, so bilden sich deutliche rhombische Prismen. Enthält 52,9 SO_2, 39,3 KaO; die Formel KO, 2 SO_2, HO fordert 53,28 SO_2, 39,26 KO.

Wasserfreies saures schwefligs. Kali setzt sich in harten körnigen Krystallen ab, wenn man durch eine warme concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali schweflige Säure leitet, bis das Aufbrausen aufhört und die Flüssigkeit grünlich erscheint. Man wäscht es mit etwas Alkohol aus und trocknet es zwischen Fliesspapier. Es löst sich langsam in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether, schmeckt nicht unangenehm salzig, giebt an der Luft keine schweflige Säure ab, aber beim Erhitzen giebt es Schwefel und schweflige Säure und hinterlässt schwefels. Kali. Es enthält 57,43—57,57 SO_2, 41,00—42,27 KO. Die Rechnung nach KO, 2 SO_2 fordert 57,6 SO_2, 42,4 KO. Die Abwesenheit des Wassers wurde noch durch einen besondern Glühversuch bestätigt. Analog wäre das wasserfreie saure chromsaure und schwefelsaure Kali von Jacquelain und Pelouze's schwefelstickstoffsaures Kali KO, SO_2, NO_2.

Schwefligsaures Natron bildet, auf gleiche Art wie das Kalisalz erhalten, grosse, schiefe Prismen, welche an der Luft zu einem Gemenge von schwefligs. und schwefels. Natron zerfallen, weniger löslich sind, als kohlens. Natron, schwach alkalisch reagiren und einen kühlenden Schwefelgeschmack besitzen, in der Wärme erst in ihrem Krystallwasser unter Aufblähen schmelzen, dann neben dem Wasser auch einen Theil der Säure entweichen lassen. Vauquelin erhielt das Salz mit 8 At. Wasser; jedenfalls hat die Temperatur bei der Krystallisation Einfluss auf den Wassergehalt. Der Verf. fand 20,35 SO_2, 20,16 NaO; die Formel NaO, SO_2, 10 HO fordert 20,9 SO_2, 20,4 NaO.

Saures schwefligs. Natron erhält man nach der Methode von Gay-Lussac und Welter in undurchsichtigen neutralen Krystallen. Aus einer mit schwefliger Säure übersättigten Natronlösung wird es durch Alkohol körnig, mit saurer Reaction und unangenehmem Schwefelgeschmack gefällt. An der Luft giebt es etwas Säure ab, in der Hitze decrepitirt es und zerfällt dann in schwefelsaures Natron, schweflige Säure und Schwefel. Es enthält 60,53 SO_2, 29,04 NaO; die Formel NaO, 2 SO_2, HO fordert 61,42 SO_2, 29,96 NaO.

Schwefligsaures Ammoniak kann aus wässrigen Lösungen nur so zerfliesslich erhalten werden, dass es zur Analyse unbrauchbar ist. Leitet man aber schweflige Säure und Ammoniak, beide als

Digitized by Google

feuchte Gase, durch absoluten Alkohol, so erhält man weisse seidenglänzende Krystalle, welche sich abfiltriren und zwischen Fliesspapier trocknen lassen. Dieses Salz reagirt stark alkalisch, schmeckt unangenehm kaustisch und löst sich langsam in Wasser. Es enthält 47,2 SO_2 u. 24,83 NH_3. Die Formel SO_2, NH_4O, HO fordert 47,2 SO_2, 27,97 HO, 24,83 NH_3. In der Hitze giebt das Salz erst Wasser, dann Ammoniak, endlich ein seidenartiges Sublimat von saurem schwefligs. Ammoniak; Schwefelsäure wird dabei nicht gebildet.

Saures schwefligs. Ammoniak erhält man als feinen Gries, wenn man feuchtes Ammoniakgas und feuchte schweflige Säure in Aether zusammentreten lässt. Es reagirt weder alkalisch noch sauer, verliert an der Luft schweflige Säure und geht allmälig in schwefels. Ammoniak über, löst sich in Wasser und Alkohol, schmeckt kühlend salzig, giebt beim Erhitzen Wasser und schweflige Säure und an den Wänden condensirt sich ein Salz (wahrscheinlich $2(NH_3, SO_2) + HO$). Es enthält 70,993 SO_2, 18,159 NH_3, 10,848 HO. Die Formel $2\,SO_2 + NH_4O$ fordert 71,074 SO_2, 18,963 NH_3, 9,963 HO.

Als der Verf. trocknes Ammoniakgas und trockne schweflige S. in Aether zusammenleitete, erhielt er dasselbe Salz wie vorhin; wahrscheinlich hatte der Aether etwas Wasser zurückgehalten.

Schwefligsaurer Baryt wird durch doppelte Zersetzung als geschmackloser Niederschlag erhalten. Suspendirt man ihn in kochendem Wasser und leitet schweflige Säure hindurch, so löst er sich auf und schiesst aus dieser Lösung wieder in harten sechsseitigen Prismen oder Nadeln an, welche luftbeständig sind, in der Wärme decrepitiren, später Wasser, schweflige Säure und Schwefel entwickeln. Das Wasser beträgt kein ganzes Aequivalent und ist nur mechanisch eingeschlossen; das Salz enthält nämlich 2,46 HO, 28,81 SO_2, 68,73 BaO; die Formel BaO, SO_2 fordert 29,53 SO_2, 70,47 BaO.

Schwefligsaurer Strontian verhält sich ganz ähnlich und ist analog zusammengesetzt; aus seiner Lösung in schwefliger Säure krystallisirt er in Körnern.

Schwefligsaurer Kalk ist auch ein weisser Niederschlag, der sich sehr leicht in schwefliger Säure wieder auflöst und aus dieser Lösung in sechsseitigen Prismen von zusammenziehendem Schwefelgeschmack anschiesst, die sich an der Luft mit einer Efflorescenz von Gyps bedecken. In der Hitze giebt er Wasser, schweflige Säure und Schwefel, und hinterlässt Gyps mit Spuren von Schwefelnatrium. Die Krystalle enthalten 23,09 Wasser. Die Formel CaO, SO_2, 2 HO fordert 22,89.

Schwefligsaure Magnesia. Behandelt man in Wasser vertheilte kohlensaure Magnesia mit schwefligsaurem Gase, so wird die Flüssigkeit warm und gelbgrün und setzt ein amorphes Pulver ab, das sich in überschüssiger schwefliger Säure auflöst, und aus dieser Lösung in durchsichtigen, schiefen, rhombischen Prismen von unangenehm bitterlichem, erdigem Geschmack krystallisirt, die an der Luft schnell unter Bildung von schwefels. Magnesia trübe werden, beim Erhitzen schweflige Säure und Schwefel geben, und ein Gemenge von

Digitized by Google

Magnesia und schwefels. Magnesia hinterlassen. Das krystallisirte Salz enthält 39,22 SO_2, 25,86 MgO, 34,92 HO; die Formel MgO, SO_2, 3 HO fordert 40,25 SO_2, 25,90 MgO. 33,85 HO.

Schwefligsaure Thonerde. Vertheilt man durch kohlens. Ammoniak aus Alaun gefällte und 8 Tage lang mit siedendem Wasser gewaschne Thonerde in Wasser und leitet schweflige Säure durch, so löst sich die Thonerde auf, und beim Erhitzen der Lösung im Wasserbade fällt dann das schwefligsaure Salz als erdiges Pulver nieder, welches man heiss abfiltriren muss, da es sich in der Kälte wieder auflöst. Beim Erhitzen hinterlässt es reine Thonerde. Die Analyse gab 26,245 SO_2, 41,220 Al_2O_3, 32,535 HO, was mit Gouggins-perg's Resultaten und der Formel SO_2, Al_2O_3, 4 HO völlig übereinstimmt.

Schwefligsaures Eisen. Behandelt man in Wasser vertheiltes frisch gefälltes kohlensaures Eisenoxydul mit schwefliger S., so erhält man eine lichtbraune Lösung, die sich an der Luft rasch oxydirt; fällt man sogleich durch absoluten Alkohol, so erhält man ein gelbes, amorphes Pulver, welches seine Säure sehr leicht abgiebt und in reines Eisenoxyd übergeht. — Eisenoxydhydrat löst sich sehr leicht, geglühtes Eisenoxyd sehr langsam in schwefliger Säure. Letztere Lösung ist farblos und enthält schwefels. und schwefligsaures Eisenoxyd zu gleichen Theilen. Erhitzt man sie und lässt sie dann an der Luft stehen, so wird sie braun und setzt eine rothbraune Verbindung von schwefliger Säure und Eisenoxyd ab, welche Kobnr = Fe_2O_3, SO_3, 7 HO fand. Dieser rothe Niederschlag bildet mit schwefligs. Alkalien Doppelsalze.

Schwefligs. Manganoxydul erhält man als weisses Pulver durch Digestion des kohlensauren Salzes mit wässriger schwefliger Säure; in körnigen Krystallen, wenn man kohlens. Manganoxydul in Wasser vertheilt, schweflige Säure hindurchleitet, die Lösung zum Sieden erhitzt und in verkorkten Flaschen sich selbst überlässt. Es schmeckt anfangs gar nicht, später widerlich metallisch, in Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich, in Säure löst es sich unter Entwicklung schwefliger Säure. Es ist luftbeständig; bei 100° giebt es sein Wasser ab; bei starker Erhitzung giebt es schweflige Säure und hinterlässt dunkelbraunes Manganoxyd. Es besteht aus 36,47 SO_2, 42,03 MnO, 21,50 HO; die Formel MnO, SO_2, 2 HO fordert 37,42 SO_2, 41,59 MnO, 20,99 HO.

Schwefligsaures Nickeloxydul. Leitet man durch suspendirtes Nickeloxydulhydrat schweflige Säure, so löst sich alles bis auf eine kleine Menge eines unlöslichen krystallinischen Pulvers, welches 30,15 SO_2, 35,52 NiO, 34,33 HO enthält (die Formel NiO, SO_2, 4 HO fordert 30,37 SO_2, 35,37 NiO, 34,06 HO). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt bei allmäliger Verdunstung schöne tetraëdrische Krystalle mit 44,08 p. c. Wasser, die also das von Fordos u. Gélis untersuchte Salz sind.

Schwefligsaures Kobaltoxydul. Aus einer Lösung von kohlensaurem Kobalt in schwefliger Säure fällt Alkohol einen rothen

Digitized by Google

flockigen Niederschlag, wahrscheinlich = CoO, SO_2, HO. Behandelt man dagegen in Wasser suspendirtes Kobaltoxydul mit schwefliger Säure, bis alles gelöst ist, kocht die Lösung auf und stellt sie in verschlossenen Flaschen hin, so setzen sich körnige Krystalle ab, welche 27,91 SO_2, 30,98 CoO, 41,11 HO enthalten. Die Formel $CoO, SO_2, 5\ HO$ fordert 28,03 SO_2, 32,71 CoO, 39,26 HO.

Schwefligsaures Zinkoxyd. Löst man kohlens. Zinkoxyd in schwefliger Säure auf und verdampft die Lösung, so erhält man unangenehm zusammenziehend schmeckende Prismen, welche aus ihrer wässrigen Lösung durch Alkohol und Aether nadelförmig gefällt werden, an der Luft schnell in schwefels. Zinkoxyd übergehen, in der Hitze Wasser, schweflige Säure und Schwefel geben und ein Gemenge von schwefels. Zinkoxyd, Zinkoxyd und Schwefelzink hinterlassen. Sie enthalten 35,25 SO_2, 45,61 ZnO, 19,14 HO. Die Formel $ZnO, SO_2, 2\ HO$ fordert 35,52 SO_2, 44,56 ZnO, 19,92 HO.

Schwefligs. Bleioxyd wird durch doppelte Zersetzung als weisses Pulver erhalten; auch direct absorbirt Bleioxyd das schwefligs. Gas. Das Salz ist gar nicht in Wasser, wenig in schwefliger Säure löslich; es ist wasserfrei und geschmacklos, giebt in der Hitze schweflige Säure und einen Rückstand von schwefels. Bleioxyd, Schwefelblei und Bleioxyd. — Behandelt man Schwefelblei mit schwefliger Säure, so bildet sich unterschwefligs. Bleioxyd und Schwefel wird frei.

Schwefligs. Kupferoxydul. Erhitzt man schwefels. Kupferoxyd mit einer schwachen Lösung von schwefligs. Kali zum Sieden, oder leitet man schweflige Säure durch suspendirtes reines oder kohlens. Kupferoxyd, so erhält man ein schön rubinrothes Salz in schiefen rhombischen Prismen; Alkohol fällt aus den erwähnten Lösungen einen braungelben, im Kochen krystallinisch werdenden Niederschlag; enthält Wasser nur wenig Kupferoxyd, so wird es beim Durchleiten von schwefliger Säure nickelgrün und setzt dann bei langsamer Verdunstung grosse purpurrothe Krystalle ab. Bei längerm Kochen mit Wasser giebt das Salz seine Säure ab; im Tiegel erhitzt giebt es schweflige Säure und Schwefel, und hinterlässt schwefels. Kupferoxyd und Schwefelkupfer. Es enthält 28,51 SO_2, 63,35 Cu_2O, 8,11 HO; die Formel Cu_2O, SO_2, HO fordert 28,56 SO_2, 63,43 Cu_2O, 8,01 HO.

Durch doppelte Zersetzung von schwefligsaurem Kali und einem Kupfersalze erhält man schwefligs. Kupferoxydulkali als gelben Niederschlag, welcher beim Kochen mit Wasser erst in rothes schwefligs. Kupferoxydul, dann in reines Kupferoxydul übergeht.

Schwefligs. Wismuthoxyd wird als in Wasser und schwefliger Säure unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn man durch salpetersauren Wismuth schweflige Säure leitet.

Schwefligs. Silberoxyd entsteht als weisser, schwerlöslicher Niederschlag, wenn man salpetersaure Silberlösung mit wässriger schwefliger Säure vermischt. Es färbt sich an der Luft dunkelroth und schwarz, schmeckt unangenehm, giebt in der Hitze erst schweflige Säure und etwas schwefels. Silberoxyd, bei starkem Glü-

Digitized by Google

hen hinterbleibt reines Silber. Es enthält 78,39 AgO; die Formel AgO, SO_2 fordert 87,35.

Schwefligs. Platin. In Wasser fein zertheiltes Platin wird von schwefliger Säure nicht afficirt, aber Platinchlorid wird dadurch entfärbt und die Lösung giebt mit kohlensauren Alkalien eigenthümliche, zum Theil schon von Litton u. Schnedermann und von Böckmann untersuchte Doppelverbindungen, welche gegenwärtig in Giessen von Peyrone näher untersucht werden. Auch mit Döbereiner's schwefligsaurem Platinoxyd hat sich der Verf. einige Zeit beschäftigt, ist aber nicht zu genauen Resultaten gekommen.

Schwefligs. Chromoxyd. Chromoxyd löst sich leicht in schwefliger Säure, aus der Lösung fällt Alkohol ein weisslichgrünes Pulver von unangenehmem Schwefelgeschmack, welches beim Erhitzen viel schweflige Säure abgiebt.

Schwefligsaures Uranoxyd erhält man durch Fällung von salpeters. Uranoxyd mit schwefligs. Ammoniak als hellgelben flockigen Niederschlag, auch durch Behandlung suspendirten Uranoxydhydrats mit schwefliger Säure; es ist sehr luftbeständig, giebt in der Hitze schweflige Säure und einen braunen Rückstand, wahrscheinlich von Uranoxydoxydul. Es enthält 14,70 SO_2, 71,72 U_2O_3, 13,58 HO. Die Formel U_2O_3, SO_2, 3 HO fordert 15,83 SO_2, 70,89 U_2O_3, 13,28 HO.

In Bezug auf schwefligs. Beryllerde, Yttererde, Ceroxydul, Zirkonerde, Zinn, Antimonoxyd, Uranoxydul u. Titanoxyd theilt der Verf. nur die Beobachtungen von Berthier, Berzelius, Klaproth, Berlin, Fourcroy u. Vauquelin, Rammelsberg mit, da er über diese Verbindungen selbst keine Versuche angestellt hat. (*Annal. d. Ch. u. Pharm. L.* 259–292.)

Versuche über die Oxyde des Wismuths, von Arppe.

Arppe hat in Svanberg's Laboratorium eine Untersuchung über die Oxydationsstufen des Wismuths ausgeführt, und dabei eine Menge von ungleich gefärbten Oxyden erhalten, von dem schwarzen Suboxyd bis zu einer rothen Wismuthsäure, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist.

Er beginnt seine Versuche mit der Darlegung, dass Stromeyer nicht mit schwacher Salpetersäure, und noch weniger Jaquelin durch blosses Wasser ihre höheren Oxydationsgrade hätten rein erhalten können, dass aber eine stärkere Säure sowohl Kali als auch eingemengtes Oxyd und basisches Chlorwismuth daraus wegnimmt. Das Oxyd, welches nach beendigter Einwirkung von stärkerer Salpetersäure zurückbleibt, ist jedoch nicht mehr braun, sondern entweder gelbbraun oder grünbraun, was beweist, dass die starke Salpetersäure nicht blos ein Lösungsmittel für die eingemengten fremden Stoffe war, sondern dass sie auch hinterher auf das gereinigte Oxyd eingewirkt hat. Diese gelbbraunen oder grünbraunen Oxyde, welche durch

Digitized by

Einwirkung der Salpetersäure auf den im Anfang gebildeten braunen Körper erhalten werden, hat er jedoch nicht beliebig hervorrufen können. Um das dunkle Wismuthoxyd in grösster Quantität zu bekommen, schreibt er vor, dass es am besten sei, eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine ziemlich starke Lösung von chlorigsaurem Alkali zu tropfen. Er führt folgende Oxyde an:

1. Wismuthsuboxyd, welches von Vogel entdeckt worden ist, und welches er nicht frei von Zinn erhalten und deswegen auch keiner Analyse unterwerfen konnte. Seine vermuthete Zusammensetzung = Bi O hat also wenig Werth. (Arppe nimmt in seiner Abhandlung das gewöhnliche Wismuthoxyd als aus Bi O zusammengesetzt und das Atomgewicht des Wismuths = 886,9 an.)

2. Ein hellbraunes Oxyd, welches erhalten wird, wenn man salpetersaures Wismuthoxyd in eine siedende Lösung von chlorigsaurem Alkali, die freies kaustisches Kali enthält, eintropft. Das Kochen muss hinreichend lange fortgesetzt werden, um durch das Kali das hartnäckig anhängende Chlor auszuziehen. Er fand bei zwei Analysen einen Gehalt von 88,1 p. c. Metall und ¼ p. c. Wasser, und betrachtet dasselbe nach der Formel $3\,BiO + Bi_2O_3$ zusammengesetzt, nach welcher dasselbe 88,08 p. c. Metall hätte geben müssen.

3. Ein dunkelbraunes Oxyd, welches die Farbe des braunen Bleisuperoxyds hat. Dasselbe wird erhalten, wenn chlorige Säure von Anfang an im Ueberschuss vorhanden gewesen ist, und wenn man es nachher durch Auskochen des in dem Oxyd zurückgebliebenen Chlors mit Alkali gereinigt hat. Dieses Oxyd verhält sich eigenthümlich, wenn man es in einem Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd mit freier Salpetersäure auflöst, dadurch, dass die Lösung dunkelbraun wird, welche Farbe sowohl durch Verdünnung mit Wasser, als auch durch Erwärmen verschwindet. Hier scheint sich das Silber mit mehr Sauerstoff verbunden zu haben, insofern sich das dunkelbraune Oxyd des Wismuths nicht für sich in Salpetersäure aufzulösen scheint. Arppe fand in zwei Analysen in diesem braunen Oxyd 86,6 p. c. Metall und ⅛ p. c. Wasser, und er betrachtet es nach der Formel $BiO + Bi_2O_3$ zusammengesetzt, nach welcher dasselbe 86,9 p. c. Metall hätte geben müssen.

4. Zuweilen erhält man bei der Behandlung des Wismuthoxyds mit chlorigsaurem Alkali in der Wärme ein grünbraunes Oxyd, welches nach dem Ausziehen fremder Stoffe mit Salpetersäure grün wird. Dieses grüne Oxyd verwandelt sich durch kaustisches Kali in ein braunes, und löst sich langsam aber vollständig in Salpetersäure mit hellrother Farbe auf. Salzsäure löst es ohne Chlorentwicklung auf, und Ammoniak giebt in dieser Lösung einen gelben Niederschlag. Die Analyse dieses grünen Oxyds gab 83,7 p. c. Metall und 1,8 bis 1,3 p. c. Wasser. Arppe betrachtet es = Bi_2O_3, nach welcher Formel dasselbe 85,4 p. c. Metall enthalten müsste, eine Abweichung, die sehr gross ist.

5. Löst man das zuletzt angeführte grüne Oxyd in Salzsäure, und fällt man die Lösung mit Ammoniak, so erhält man einen gelben

Niederschlag, den er als ein Hydrat von einem höhern Oxyd ansieht. Dasselbe gelbe Hydrat wird auch erhalten, wenn man salpetersaures Wismuthoxyd in eine concentrirte Lösung von chlorigsaurem Alkali tropft, auch wenn man das unter 3 erwähnte dunkelbraune Oxyd in schmelzendes kaustisches Kali einträgt. Die Analyse desselben gab 88,7 p. c. Metall und $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{4}$ p. c. Wasser. Er glaubt, dass es von einem eignen Oxyd ausgemacht werde $= BiO_2 + Bi_2O_3 + HO$, nach welcher Formel es 83,6 p. c. Metall und $1\frac{1}{2}$ p. c. Wasser enthalten müsste. Die gefundene Zusammensetzung ist jedoch mit der des grünen Oxyds (3) so übereinstimmend, dass sie nur einerlei Körper in ungleichen isomerischen Zustande zu sein scheinen.

6. Tropft man salpetersaures Wismuthoxyd in eine verdünnte Lösung von chlorigsaurem Alkali, anstatt, wie vorhin, in eine concentrirte Lösung, so bekommt man ein hellgelbes Oxydhydrat, welches eine andere Farbennüance wie das eben angeführte hat, und welches nach 3 Analysen so zusammengesetzt ist, dass es zwischen 83 und 82,6 p. c. Metall und 1,7 bis 2,1 p. c. Wasser enthält. Er betrachtet es nach der Formel $Bi_2O_3 + 2\,BiO_2 + HO$, nach welcher es 82,7 p. c. Metall und $1\frac{1}{4}$ p. c. Wasser enthalten müsste.

7. Behandelt man eins von den zuletzt angeführten Oxyden (5) und (6) mit Salpetersäure, so bleibt eine rothbraune, flockige Masse ungelöst zurück, die sich jedoch so rasch verändert, dass sie nicht analysirt werden konnte. A. vermuthet, dass dieselbe ein Hydrat von Bi sei; es ist in solchen Fällen sehr zu bedauern, dass nicht alle möglichen Versuche angestellt worden sind, das Product rein darzustellen. Sie geht unter der fortdauernden Einwirkung der Salpetersäure entweder in Grün oder in Gelbbraun über, während die Lösung hellroth wird. In dem dabei erhaltenen gelbbraunen Oxyd hat er $81\frac{3}{4}$ bis 82,2 p. c. Metall und 1,7 p. c. Wasser gefunden, und diess weist bestimmt aus, dass man einen höhern Oxydationsgrad des Wismuths, als die beiden vorhergehenden gelben Oxyde (5) und (6), unter den Händen hatte, auch wenn man nicht die Richtigkeit der dafür vorgeschlagenen Zusammensetzungsformel $= Bi_2O_3 + 4\,BiO_2 + HO$ zugeben will.

8. Leitet man Chlor in sehr concentrirtes, warmes kaustisches Kali, in welches frisch gefälltes Wismuthoxyd eingeführt worden ist, so erhält man ein unreines Präparat, welches die Farbe des Eisenoxyds hat, und aus welchem Salpetersäure Kali und basisches Wismuthchlorid auszieht, mit Zurücklassung eines rothen oder purpurfarbigen Oxyds. Das purpurfarbige wird bei + 130° zersetzt, unter Abgabe von Sauerstoff und Verwandlung in ein Gemenge von dem dunkelbraunen Oxyd (3) und von unzerstörtem purpurfarbigen Oxyd. Eben so wird es durch kaustisches Kali zerstört unter Bildung desselben dunkelbraunen Oxyds (3), worauf sich dann viel Wismuth in dem Kali aufgelöst befindet. Hat man bei der Bereitung eine starke Salpetersäure im Ueberschuss angewandt, so enthält das zurückbleibende purpurrothe Oxyd $81\frac{1}{3}$ p. c. Metall und $4\frac{1}{4}$ p. c. Wasser. Ist dagegen eine schwächere Salpetersäure in nicht gar zu gros-

sen Ueberschuss angewandt worden, so enthält es auf dieselbe Quantität Metall 3½ p. c. Wasser. A. hält sie für verschiedene Oxyde und repräsentirt das erstere mit $2\,Bi_2O_3 + Bi\,O_2 + 2\,HO$, und das letztere mit $Bi_2O_3 + Bi\,O + HO$.

9. Als er Chlorgas in kaustisches Kali, in welches kohlensaures Wismuthoxyd eingeführt war, leitete, so bekam er ein braunes Oxyd, welches von dem unter 3 angeführten Oxyd sowohl durch seine Zusammensetzung als auch durch sein Verhalten zu einem Gemenge von Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd verschieden war. Es enthielt 84¼ p. c. Metall, und entspricht einer Zusammensetzungsformel $= Bi_2O_3 + Bi\,O_2$, welche 84,2 p. c. Metall voraussetzt.

10. Durch Behandlung des unter 3 angeführten Oxyds mit Salpetersäure wurde zuweilen ein brandgelbes Oxyd des Wismuths erhalten, welches aus $Bi_2O_3 + 2\,HO$ bestanden zu haben scheint. Er hat es jedoch nicht rein gehabt, sondern in Verbindung mit 2 p. c. Wasser. Es scheint indessen noch ein anderes brandgelbes Oxyd zu existiren, was unter denselben Umständen erhalten wird, und welches aus $Bi_2O_3 + HO$ besteht.

A. hat auch die Existenz einer Säure angedeutet, aber dieselbe nicht isolirt, sondern er hat sie in einer Verbindung erhalten, aus der sie nicht isolirt werden konnte. Ihre Verbindung mit Alkali giebt eine rothe Lösung.

Arppe's Abhandlung ist von Interesse wegen der Anregung, die sie zu neuen Forschungen giebt, und sie beweist ziemlich deutlich, dass es eine Menge von Verbindungen der Wismuthoxyde unter sich giebt, wiewohl es noch schwierig ist, die atomistische Verbindungsart derselben unter sich mit Sicherheit darzulegen. Die Beschreibung sowohl der Bereitungsmethode als auch der Charakteristik dieser Oxyde ist nicht so klar und deutlich, als man wünschen könnte. Arppe's Untersuchung giebt ebenfalls keine entscheidende Erklärung, wie man das von Alters her bekannte Oxyd zusammengesetzt ansehen soll, d. h. ob es aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff, oder aus 2 Atomen Metall und 3 Atomen Sauerstoff besteht. Es ist daher zu wünschen, dass Arppe diese Verhältnisse durch fortgesetzte Versuche auf eine bestimmtere Weise zu erforschen sucht. (*Berzel. Jahresbericht. XXIII. p.* 123—131.)

Kleinere Mittheilungen.

Haltbare schwarze Tinte, nach Emil Winckler, Gehülfe in der Rupprecht'schen Apotheke in Fürth im Odenwald. Man nehme Galläpfel u. arab. Gummi von jedem vier Unzen, schwefels. Eisenoxydul u. Capechenholz von jedem zehn Unzen, und sechs Unzen Granatrinde, stosse diese Substanzen zu gröblichem Pulver und übergiesse sie alsdann mit acht Maass Regenwassers. Unter Zusatz von acht Drachmen gereinigtem kohlensaurem Kali wird dieses Gemisch öfters umgerührt; nach längerer Zeit erhält man eine gute und schön

schwarze Tinte. Dieselbe wird colirt, einige ganze Galläpfel zugegeben und so in Krügen aufbewahrt. Das Schimmeln der Tinte wird am besten dadurch verhütet, dass man die Krüge stets vollgefüllt erhält und gut verkorkt. (*Originalmittheilung.*)

Ueber den Ursprung der Monesia, nach Virey. Diese Rinde heisst in Brasilien bald *casca doce* (süsse Rinde), *mohica*, *buranhem*, *buranhe*, *garenhem* u. s. w., und man glaubt auch, dass Thevet's *hivurahe* u. Pison's *ibiraee* hierher gehöre. Velloz in seiner Flora von Rio-Janeiro nennt den Baum, welcher pflaumenartige essbare Früchte trägt, *Pometia lactescens*; Riedel stellt ihn unter die Sapoteen und hält ihn für eine Species von *Chrysophyllum*. Casaretti hat 1841 bei der Naturforscherversammlung zu Florenz den Baum als *Chrysophyllum glycyphlaeum* (wegen seines süssen Milchsaftes) beschrieben. Er wächst als ein Baum von mittlerer Höhe in den Wäldern um Rio-Janeiro, Corcovado u. s. w., sein Holz wird zu Tischlerarbeiten verbraucht; die Blumen sind fünfmännig und einweibig, die Blumenkrone regelmässig, einblättrig, fünftheilig, achselständig, gelblich, klein; die Beeren länglich, glatt, mit 4 platten und harten Samen, deren öliger Eiweisskörper für wurmwidrig gilt; die Blätter sind länglich, gestielt, glatt, oben glänzend, unten matt. Die Frucht ist essbar und ihr Geschmack ähnlich dem Caïmiten-Apfel (*pomme caïmite*), oder dem *macoucou* von Guyana und dem *gros boui* oder der blauen Frucht von Martinique. (*J. de Ph. et de Ch.* 1844. *Juill. p.* 63—64.)

Diday's Tripperlatwerge. Von ganz vorzüglichem Erfolge soll folgende Zusammensetzung sein: *Bals. Capaiv.* 12 *grammes*, *pulv. Cubeb.* 18 *gr.*, *pulv. jalapp.* 3 *gr.*, *gummi gutti* 0,3 *gr.*, *syrup. rosar. q. s. ut fiat Electuarium.* Zwei solche Dosen täglich. (*Journ. de Pharm. et de Ch.* 1844. *Août. p.* 150.)

Darstellung von Benzoësäure. Nach Stenhouse soll man fein gepulvertes Benzoëharz innig mit einem gleichen Gewichte gelöschten feinen Kalkpulvers mischen und wiederholt mit Wasser auskochen, so lange sich benzoësaurer Kalk auflöst; dann die filtrirte Lösung auf $^1/_8$ abrauchen, mit einer starken Chlorkalklösung vermischen, siedend mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure zersetzen und fortsieden, bis alle Salzsäure entwichen ist. Beim Erkalten schiesst die Benzoësäure in fast farblosen Krystallen an, die durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser leicht von dem letzten Reste anhängender harziger Substanz befreit werden können. (*Annal. der Ch. u. Ph. LI. p.* 436.)

Analyse der Milch eines Bocks. Schlossberger hatte Gelegenheit, das seltene Phänomen eines milchenden Bocks zu beobachten. Aus den faustgrossen Eutern liess sich eine milchähnliche Flüssigkeit von reinem Milchgeschmack und ohne allen Bockgeruch ausdrücken, welche unter dem Mikroskop viele Butterkügelchen und durch Aether verschwindende aggregirte Colostrumkörper zeigte, kaum alkalisch reagirte und bei längerem Stehen ziemlich viel Rahm absetzte. Sie enthielt 14,91 p. c. feste Theile (9,66 Casein mit Salzen, 2,60 Milchzucker mit Salzen, 2,65 Butter). Die Salze betragen 0,782 p. c. der Milch und sind zu $^1/_3$ lösliche. In ihrem Reichthum an Käsestoff nähert sich diese Milch noch am meisten der Ziegenmilch. (*Annal. der Chem. u. Pharm. LI. p.* 431—435.)

Digitized by Google

Darstellung von Aetzkali und Aetznatron geschieht nach Bizio am besten so, dass man eine Auflösung von 1 Th. des trocknen kohlens. Salzes mit 1 Th. frischem trocknem Kalkhydrat mischt und in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln bei 20—25° 24 Stunden stehen lässt. Ist dabei das Kalisalz in 12—15, das Natronsalz in 7—15 Th. Wasser gelöst worden, so scheidet sich der kohlens. Kalk sehr körnig ab und man kann die Lauge klar abgiessen. Aus dem Rückstande gewinnt man durch nochmaliges Auslaugen mit Wasser noch eine schwächere Lauge. (*Jahresber. XXIV. p.* 104.)

Rösten der Schwefelmetalle. Bekanntlich ist der gewöhnliche Röstprocess insofern ein unvollkommener, als dabei nicht aller Schwefel wirklich entfernt und ein reines Oxyd hinterlassen, sondern immer ein ziemlicher Antheil bas. schwefels. Salzes gebildet wird, aus dem sich bei der Reduction wieder ein Theil des ursprünglichen Schwefelmetalles regenerirt. Diess wird vermieden, wenn man während des Röstens Wasserdämpfe zuführt und dadurch allen Schwefel als Schwefelwasserstoff zuführt. Diess ist neuerlich von Nordenskiöld auf schwefelhaltige Eisenerze, von Rodgers besonders auf Schwefelkupfer, von Rousseau u. Ruolz auf Darstellung des Antimonoxyds aus dem Schwefelantimon angewendet worden. (*Jahresber. XXIV. p.* 102.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Kaufgesuch einer Apotheke.

Ein zahlungsfähiger Apotheker beabsichtigt den Ankauf einer sicher und gut rentirenden Apotheke. Gegen Zusicherung strengster Verschwiegenheit erbittet sich Anfragen franco das Comptoir von

***Clemens Warnecke* in *Braunschweig*.**

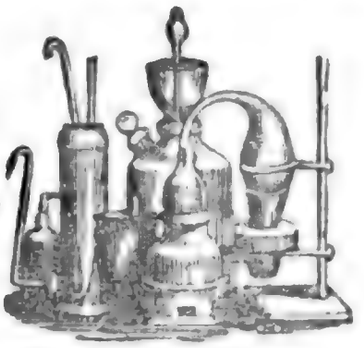
Mineralien-Sammlungen für Pharmaceuten, ferner Gebirgsarten und Versteinerungen, in Sammlungen jeder Grösse, wie in einzelnen Exemplaren, worüber ausführliche Verzeichnisse gratis verabfolgt werden, empfiehlt billigst ***A. Krantz,*** Berlin, Brüderstrasse, Nr. 39.

Die Apparate
zur Prüfung der Pottasche, des Braunsteins und Essigs
nach Fresenius und Will
sind vollständig zu haben bei
Wenzel Batka in Prag.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central-Blatt.



2. Novbr. 1844. № 47.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber mehrere Verbindungen der Salze des Palladiums, von KANE. — Einige Verbindungen des Platins, nach KANE. — Oxalsaure Chromoxyd-Doppelsalze, von BERLIN. — Ueber die Natur der Knallsäure, von BERZELIUS. — Ueber *Variolaria amara Ach.*, vom Apotheker C. A. MÜLLER in Güstrow. — Ueber die Bildung der überchlorsauren Kalis aus chlorsaurem Kali, von MARTIGNAC.

KL. MITTH. Explodiren des chlors. Ammoniaks. — Weinsaures Eisenoxyd-Oxydul-Kali, von SEMMOLA. — Ueber Ammoniakbildung bei Oxydation des Eisens. — Atomgewicht des Stickstoffs. — Atomgewicht des Chlors, Kaliums und Silbers. — Darstellung der Jodsäure.

Ueber mehrere Verbindungen der Salze des Palladiums, von KANE.

Palladiumsuboxyd. Man erhitzt das Palladiumsuboxyd, welches durch kohlensaures Kali aus einer Lösung von Palladiumchlorür niedergeschlagen wird, in einer kleinen Retorte bis zum anfangenden Glühen, und erhält es in dieser Temperatur so lange, als sich noch Gas daraus entwickelt. Dabei gehen Wasser, Kohlensäuregas und Sauerstoffgas weg, während ein russschwarzes Pulver zurückbleibt, welches dieses Suboxyd ist. Es besteht aus 93,016 p. c. Palladium und 6,984 p. c. Sauerstoff = Pd, O. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches erst im strengen Glühen in Palladium und Sauerstoffgas zersetzt wird. Durch kaltes, darüber geleitetes Wasserstoffgas reducirt es sich unter Erhitzung bis zum Glühen. Von Säuren wird es in Oxydul verwandelt, welches sich auflöst, und in Metall, welches ungelöst bleibt. Das Anlaufen des Palladiums beim Erhitzen besteht in der Bildung dieses Suboxyds auf der Oberfläche.

Palladiumsubchlorür. K. fand, dass wenn Platinchlorür in einem Porcellantiegel stark erhitzt wird, dasselbe zuerst Chlorgas abgiebt und darauf schmilzt. Unterbricht man die Operation, wenn bei völligem Rothglühen kein Chlorgas aus der schmelzenden Masse mehr entwickelt wird, so hat man nach dem Erkalten eine tief rothbraune, durch und durch krysallinische Masse, die das Subchlo-

rür = Pd_2 Cl ist. Dasselbe giebt ein hellrothes Pulver, zerfliesst bald in der Luft und bekommt eine dunke Farbe dadurch, dass sich beim Hinzukommen von Wasser Chlorür bildet und Palladium in reducirter Form abgeschieden wird. Aber die dabei sich bildende Lösung enthält sowohl Chlorür als auch Subchlorür, so dass das Palladium, was sich dabei abscheidet, nur $^1/_5$ bis $^1/_6$ von seiner ganzen Quantität ausmacht. Die Lösung ist viel brauner als die des Chlorürs allein und setzt noch mehr Palladium ab, wenn man sie mit Wasser verdünnt.

Palladiumchlorür schiesst in einer starken Lösung in prismatischen Nadeln, welche 2 Atome oder 16,87 p. c. Wasser enthalten, was sie beim Glühen abgeben. Das Salz ist zerfliesslich.

Das Doppelsalz des Chlorürs mit Chlorammonium schiesst in langen rectangulären Prismen an, die eine Olivenfarbe und einen reichen Bronzeglanz haben. E ists = NH_4 Cl + Pd Cl + HO und enthält 5,95 p. c. Wasser.

Aus der Auflösung des Chlorürs fällt kaustisches Kali, indem ein Theil des Chlorürs unzersetzt gelassen wird, ein dunkelbraunes Pulver, welches ein basisches Chlorür ist = 3 Pd Cl + Pd O + 4 HO, worin der Wassergehalt 11,66 p. c. ausmacht. Beim Erhitzen bis zum völligen Glühen wird es zersetzt, und unter Entwicklung von Sauerstoffgas und Chlorgas bleibt ein Gemenge von Subchlorür, Suboxyd und Metall zurück. In verdünnten Säuren ist es auflöslich.

Bakanntlich giebt das Palladiumchlorür, wenn man es durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, einen fleischrothen Niederschlag = Pd Cl + NH_3, der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit dem grösseren Theile nach auflöst, und sich beim Erkalten in gelben Krystallen wieder absetzt, die dieselbe Zusammensetzung haben, welche aber eine andere Modification davon sind.

Wird der rothe Niederschlag lange Zeit mit vielem Wasser gekocht, so löst er sich ganz auf, und beim Erkalten setzt sich sehr wenig von der gelben Modification ab; wird dann die braune Auflösung mit ein wenig Kalihydrat so vermischt, dass dieses nicht im Ueberschuss hinzukommt, so schlagen sich gelbe Flocken nieder, die beim Kochen rothbraun und krystallinisch werden. Geschah das Kochen zur Auflösung des rothen Körpers nicht anhaltend, so dass ein wenig Ammoniak wegging, so giebt Kali keinen Niederschlag, sondern es verändert nur die gelbe Farbe der Lösung in eine braune. Setzt man aber vor dem Kali ein wenig Palladiumchlorür hinzu, so entsteht derselbe Niederschlag, aber nach längerem Kochen. Der erste gelbe Niederschlag ist nur Pd Cl + NH_3, in seiner gelben Modification, aber der krystallinische braune Körper, welcher entsteht, wenn man den gelben Niederschlag mit der Flüssigkeit kocht, hat eine veränderte Zusammensetzung und besteht aus 2 Pd Cl + Pd O + 3 NH_3. Kane hält es für wahrscheinlich, dass die Bestandtheile in einer andern Ordnung vereinigt seien, nämlich dass er aus 2 Atomen Chlorürammoniak und 2 Atom Oxydulammoniak zusammengesetzt sei.

Digitized by Google

Wendet man bei der Bereitung des vorhergehenden Körpers das Kalihydrat im Ueberschuss an, so erhält man in der Kälte einen weissen Niederschlag, welcher beim Trocknen, oder wenn man die Flüssigkeit gelinde erhitzt, dunkel olivenfarbig wird. Kocht man ihn mit der Flüssigkeit, so verwandelt es sich in gelbes $PdCl + NH_3$. Der olivenfarbige Körper besteht aus $PdCl + 3PdO + NH_3 + 3HO$, wie wenn in dem vorhin angeführten basischen Chlorür 1 At. Wasser gegen 1 Aequiv. Ammoniak ausgewechselt worden wäre. Aber Kane hält es für wahrscheinlicher, dass er aus $PdCl + 2PdO + PdNH_2 + 4HO$ bestehe, und dass also der Wassergehalt dem in dem basischen Chlorür gleich sei, aber dass 1 At. Oxydul gegen 1 Aequiv. Palladiumamidür ausgewechselt worden wäre. Wird der olivenfarbige Körper der trocknen Destillation unterworfen, so giebt er Wasser und Salmiak, und lässt metallisches Palladium zurück.

Wird das farblose krystallinische Palladiumchlorür-Ammoniak, $PdCl + 2NH_3 + HO$, mit Kali im Ueberschuss gekocht, so schlägt sich ein olivenfarbiger Körper nieder, der beim Erhitzen wie Schiesspulvert abbrennt, und welcher deshalb nicht analysirt wurde, indem der ganze Vorrath auf diese Weise auf einmal verloren ging.

Von dem braunen Körper, welchen Fehling ungelöst erhielt, als er rothes Palladiumchlorür-Ammoniak durch Kochen mit Wasser auflöste und dessen Zusammensetzung derselbe aus dem Gehalt an Metall und Chlor mit so wenig Wahrscheinlichkeit zu $Pd_3Cl + 3NH_3$ berechnete, hatte Kane es als wahrschseinlich dargelegt, dass er entweder $PdCl + 2PdO + 2NH_3$, oder $PdCl + 2PdNH_2 + 2HO$ ist, was sehr gut mit den von Fehling gefundenen Zahlen übereinstimmt.

Schwefelsaures Palladiumoxydul wird erhalten, wenn man Palladium in einem Gemenge von Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure auflöst, und die Lösung bis zur Syrupsdicke verdunstet, worauf sie beim Erkalten in unregelmässigen Krystallen anschiesst. Sowohl die Lösung als auch die Krystalle sind braun. Sie bestehen aus $PdO, SO_3, 2HO$, der Wassergehalt beträgt 15,08 p. c. und kann in erhöhter Temperatur ausgetrieben werden, worauf sie aus der Luft ein wenig Wasser aufnehmen und dann zerfliessen, wenn die Luft feucht ist. Sie vertragen schwaches Glühen ohne zersetzt zu werden. Starkes Glühen treibt wasserfreie Säure aus, mit Zurücklassung von basisem Salz. Nach einer noch stärkeren Hitze bleibt Palladium zurück.

Ueberbasisches schwefelsaures Palladiumoxydul entsteht, wenn man das in einer geringen Menge Wassers aufgelöste neutrale Salz mit vielem Wasser verdünnt, wodurch das basische Salz niedergeschlagen wird, während in der Lösung ein geringerer Theil von dem Salz unzersetzt und mit freier Säure gemengt zurückbleibt. Es bildet sich auch, wenn eine weniger verdünnte Lösung mit ein wenig kaustischem Kali vermischt wird. Nach dem Trocknen in gelinder Wärme besteht es aus $PdO, SO_3 + 7PdO + 6HO$. Der Wassergehalt beträgt dann 9,24 p. c. Aber es nimmt in der Luft

wieder 4 Atome auf, und es enthält dann 10 Atome oder 14,49 p. c. Wasser.

Schwefelsaures Palladiumoxydul-Ammoniak wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak vermischt, bis sich dasselbe aufgelöst hat. Die farblose Lösung giebt, nachdem man sie in gelinder Wärme verdunstet hat, Krystalle während des Erkaltens. Am besten ist es aber, dass man Ammoniakgas in die concentrirte Lösung des Salzes einleitet, bis sich alles aufgelöst hat. Dabei erhitzt sich die Flüssigkeit, welche dann beim Erkalten farblose, perlmutterglänzende, rectanguläre Prismen absetzt, die aus $PdO, SO_3 + 2NH_3 + HO$ bestehen. Das Wasser beträgt 6,93 p. c. und geht beim gelinden Erhitzen weg, wodurch die Krystalle milchweiss und undurchsichtig werden. Bei einer noch höheren Temperatur geht 1 Aquivalent Ammoniak weg, wodurch das Salz zu einem gelben Pulver zerfällt, welches $PdO, SO_3 + NH_3$ ist. Dasselbe wird auch durch Säuren aus der Auflösung des vorhergehenden Salzes in Ammoniak niedergeschlagen. Diese Verbindungen werden durch Glühen zersetzt, indem sich Wasser, Stickgas und schwefligsaures Ammoniumoxyd verflüchtigen und Palladium zurückbleibt.

Von schwefelsaurem Palladiumoxydul konnten keine Doppelsalze mit schwefelsauren Alkalien hervorgebracht werden.

Salpetersaures Palladiumoxydul schiesst aus einer syrupdicken Lösung im Exsiccator in langen, schmalen, rhombischen Prismen von braungelber Farbe an, welche Krystallwasser enthalten, dessen Quantität sich nicht leicht bestimmen lässt, indem das Salz sogleich anfängt zu zerfliessen. Völlig eingetrocknet ist es eine braunrothe, unregelmässige Masse. In einer geringeren Quantität Wasser ist es ohne Trübung auflöslich. Beim gelinden Erhitzen lässt es Palladiumoxydul zurück. Wird die Lösung mit vielem Wasser verdünnt, oder unvollständig durch Kali niedergeschlagen, so scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver ab, welches $4PdO, NO_5, 4HO$ ist. Der Wassergehalt darin beträgt 11,94 p. c.

Vermischt man die Lösung mit kaustischem Ammoniak, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, aus welcher nach dem gelinden Verdunsten farblose rhombische Tafeln oder Prismen anschiessen, welche $PdO, NO_5, 2NH_3$ sind, ohne Wasser. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und dann explodirt es. Es löst sich in Wasser auf.

Setzt man zu dem kaustischen Ammoniak mehr von dem neutralen Salze, als es auflösen kann, so bekommt man eine tief gelbe Lösung, die nach gelindem Verdunsten kleine gelbe Krystalle absetzt, welche Octaëder mit rhombischer Basis zu sein scheinen, und deren Zusammensetzung $= PdO, NO_5, NH_3$ ist.

Kohlensaures Palladiumoxydul schlägt sich nieder, wenn man die Lösung des Chlorürs mit kohlensaurem Natron vermischt, in Gestalt eines hellgelben Pulvers, von dem jedoch die Kohlensäure mit Brausen entwickelt wird, wodurch es seine Farbe verändert, welche zuletzt braun wird. Wohl ausgewaschen besteht es dann aus

Digitized by Google

$PdO, CO_2 + 9\,PdO + 10\,HO$. Es enthält 3,03 p. c. Kohlensäure und 12,41 p. c. Wasser.

Beim Behandeln mit Ammoniak löst sich dieses braune Pulver einem Theile nach mit brauner Farbe auf. Die Lösung giebt beim Verdunsten eine hellgelbe zerfliessliche Salzmasse, welche Kane als kohlensaures Palladiumoxydul-Ammoniak betrachtet. Das ungelöste hält er für Palladiumoxydul-Ammoniak.

Oxalsaures Palladiumoxydul-Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man Palladiumoxydul in dem Bioxalat oder Palladiumoxalat in dem neutralen Salze auflöst, oder auch wenn man oxalsaures Ammoniumoxyd mit einem Palladiumsalze vermischt, welches in Ammoniak aufgelöst worden ist, und die Lösung verdunstet. Es krystallisirt in schönen braungelben Krystallen, die entweder Nadeln oder kurze Prismen sind. Die letzteren bestehen aus $PdO, C_2O_3 + NH_4O, C_2O_3 + 2\,HO$ (Wasser = 10,15 p. c.). Die erstern enthalten 8 Atome oder 31,3 p. c. Wasser. (*Jahresber. XXIV. p.* 146—147. *u. p.* 231—238.)

Einige Verbindungen des Platins, nach Kane.

Basisches Platinchlorür wird erhalten, wenn man das Chlorid mit Schwefelsäure in einer Retorte bis fast zur Trockne kocht, wodurch sich viel Salzsäuregas entwickelt. Aus der rückständigen Masse löst Wasser viel schwefelsaures Platinoxyd und freie Schwefelsäure auf, während ein schwarzes Pulver ungelöst bleibt, welches nach dem Auswaschen das basische Chlorür ist, und welches aus $PtCl + PtO$ besteht, ohne Wasser. Beim Glühen giebt es Chlorgas und Sauerstoffgas und lässt Platin zurück. Es scheint sich in kaustischem Kali zu lösen. Mit kaustischem Ammoniak vereinigt es sich zu einem unlöslichen Körper, der nach dem Trocknen explodirt, wenn man ihn erhitzt. Von Salzsäure wird er mit brauner Farbe aufgelöst und er bildet damit Platinchlorür in der löslichen Modification.

Platinchlorid-Ammoniak ist nicht leicht rein zu bekommen, weil Ammoniak zugleich das schwerlösliche neutrale Doppelsalz niederschlägt. Um es hervorzubringen, muss die Lösung des Chlorids mit so viel Wasser verdünnt worden sein, dass das Doppelsalz darin aufgelöst bleibt, und ausserdem muss ein verdünntes Ammoniak angewandt und dasselbe nicht im Ueberschuss zugesetzt werden. Die Verbindung ist blassgelb und besteht aus $PtCl + NH_3$, ohne Wasser. Sie verträgt weder langes Waschen noch Kochen ohne ihre Farbe zu verändern.

Setzt man zu einer siedenden Lösung von Platinchlorid Ammoniak im Ueberschuss und fährt man dann mit dem Sieden fort, so nimmt der Niederschlag eine eigenthümliche blassrothe Farbe an und es entsteht ein Körper, der aus 1 Atom von dem vorhergehenden u. 1 Atom von dem neutralen Doppelsalze besteht ($NH_4Cl + PtCl_2$)

$+ (Pt\,Cl_2 + NH_3) + 4\,HO$. In Salzsäure löst er sich ohne Farbe auf. Das braune Pulver, in das er sich verwandelt, ist schwierig in Menge zu erhalten, weil es sich gewöhnlich rasch nach seiner Bildung auflöst. Kane betrachtet die Zusammensetzung desselben durch die damit angestellte Analyse als nicht völlig sicher bestimmt. Wird sie nach dem Chlor, Platin, Stickstoff und Wasserstoff, welche er erhielt, berechnet, so besteht es aus $Pt\,Cl + Pt\,O_2 + 3\,NH_3 + HO$. Kane berechnet aus dem Verlust 1 Atom Sauerstoff mehr und glaubt, dass es $NH_4\,Cl + 2\,PtO_2, NH_3$ sein könne. Beim Behandeln mit Salzsäure löst es sich zum Theil mit gelber Farbe auf, während ein weisses schwerlösliches Pulver zurückbleibt.

Die farblose ammoniakalische Lösung, die sich bei der Auflösung des vorhergehenden braunen Pulvers bildet, setzt nichts beim Erkalten ab, aber Alkohol giebt darin einen gelbweissen Niederschlag, der nach dem Trocknen grobem Roggenmehl ähnlich ist, und welcher beim Reiben zu einem feineren Pulver fast weiss wird. Nach der Analyse scheint er, wenn er scharf getrocknet worden ist, eine Amidverbindung zu sein $= Pt\,Cl + NH_2 + HO$. Vor dem stärkern Trocknen hat er 1 Atom Wasser mehr enthalten. Diese ungewöhnliche Verbindungsart ist sehr merkwürdig, weil sie den Paarling in der Gros'schen Base ausmacht, verbunden mit Wasser. Auch giebt sie, wenn man sie in Ammoniak löst und die Auflösung mit Säure sättigt, Salze von dieser Base.

Wenn man die vorhergehende Lösung, anstatt sie mit Alkohol in der Kälte auszufällen, heftig kocht, so dass alles freie Ammoniak ausgetrieben wird, so schlägt sich das vorhergehende Chlorüramid nieder, gemengt mit einem ziegelrothen Pulver; und setzt man das Einkochen der Lösung zur Trockne fort, so erhält man nur dieses ziegelrothe Pulver. Sollte sich noch etwas Weisses oder Gelbes darin befinden, so muss es mit mehr Wasser gekocht werden, bis der Rückstand rein fleischfarbig geworden ist. Das Wasser enthält dann ein wenig Chlorammonium. Diese fleischfarbige Verbindung besteht nach Kane's gut damit übereinstimmender Analyse aus $NH_4\,Cl + 2\,Pt\,Cl\,NH_2 + NH_3 + 2\,HO$. So lange dieses Präparat nicht sicher rein erhalten werden kann, kann wohl kein grosses Vertrauen weder auf das Resultat der Analyse, noch auf die Zusammenpaarung der Bestandtheile gesetzt werden. Aber so wie es sich nun gezeigt hat, würde es bestehen aus 1 Atom von dem Chlorür der Gros'schen Base, 1 Atom Platinchlorüramid-Ammoniak und 2 Atome Wasser.

Wiewohl diese Aufstellung vollkommen mit dem Resultate der Analyse übereinstimmt, so fällt doch nicht das Verhalten dieses Körpers zur Salzsäure mit dieser Zusammensetzungsansicht übereinstimmend aus; denn es ist klar, dass wenn diese richtig wäre, so müsste Salzsäure 1 Atom davon in 2 Atome von dem Gros'schen Chlorür verwandeln. Aber Salzsäure lässt 1 Atom von dem Gros'schen Chlorür ungelöst zurück, und löst den andern Theil mit Farbe auf. Der Theil, welchen Salzsäure auflöst, muss also eine andere Zusammensetzung haben, als welche aus der hier gegebenen Aufstellung folgt.

Digitized by Google

Wird Platinjodid mit kaustischem Ammoniak digerirt, bis es zinnoberroth geworden ist, oder vermischt man eine Lösung von Kalium-Platinjodid mit kaustischem Ammoniak, so schlägt sich derselbe rothe Körper nieder, welcher basisches Platinjodid-Ammoniak ist $= PtI_2 + PtO_2 + 2NH_3$. Er verträgt + 145° ohne sich zu verändern und giebt dann ein wenig neugebildetes Wasser, aber erst über + 176° fängt er an gänzlich zerstört zu werden, er giebt dann Wasser, ein wenig Ammoniak, ein wenig freies Jod und Jodammonium. (*Jahresber. XXIV. p.* 238—242.)

Oxalsaure Chromoxyd-Doppelsalze, von Berlin.

Berlin hat bei seinen Versuchen das von Malaguti hervorgebrachte Doppelsalz nicht mit zweifach-oxalsaurem Kali darstellen können, aber dagegen bekam er die von Croft angegebenen Doppelsalze mit neutralem oxalsaurem Kali, so wie auch das von Brewster und Mitscherlich beschriebene. Bei diesen Doppelsalzen macht er die Bemerkung, dass sie in zwei verschiedenen Verhältnissen gebildet werden, entweder aus 1 Atom oxalsaurem Chromoxyd und 1 Atom oxalsaurem Salz von der hinzugekommenen Base, oder aus 1 Atom von dem ersteren und 3 Atomen von dem letzteren. Die ersteren sind violettroth oder granatroth und ihre Lösung dunkel kirschroth; die letzteren dagegen sind blau und ihre Lösungen blaugrün. Alle diese Salze enthalten das Chromoxyd in einer eigenen Modification, die sich durch Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur in Grün verändert, und wenn die Lösung bei oder über dieser Temperatur verdunstet wird, so erhält man immer ein grünes, nicht krystallisirendes Salz, welches während des Trocknens zerspringt und sich dann leicht von dem Glase ablösen lässt. Wird dieses Salz dann wieder in Wasser aufgelöst und krystallisiren gelassen, entweder durch Erkalten oder durch freiwillige Verdunstung, so findet dasselbe wie bei dem Chromalaun statt, nämlich dass es aus dem grünen Zustande in die andere Modification zurückkehrt und anschiesst.

Berlin macht auf die Schwierigkeit aufmerksam, ein zu Bereitung dieser Salze einigermaassen reines Chromoxydhydrat zu erhalten, indem, wenn man das Chromoxyd durch Kali oder durch Ammoniak niederschlägt, der Niederschlag das Alkali in chemischer Verbindung mit dem Oxyd enthält. Der grösste Theil davon kann durch lange fortgesetztes Waschen mit warmem Wasser ausgezogen werden, aber etwas bleibt immer darin zurück. Seine Bereitungsmethode des Hydrats zu seinen Versuchen bestand darin, dass er mehrere Male umkrystallisirtes zweifach-chromsauses Kali mit Salsäure im Ueberschuss versetzte, Alkohol hinzumischte und die Lösung bis zur Trockne einkochte. Der Rückstand wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, der Ueberschuss davon verdunstet, der Niederschlag abfiltrit, lange Zeit mit siedendem Was-

ser gewaschen, welches sich durch chromsaures Chromoxyd gelb färbte, dann wieder in concentrirter Salzsäure aufgelöst, was unter Entwicklung von ein wenig Chlor geschah, die Lösung gekocht, so lange als sie noch nach Chlor roch, von Neuem mit kaustischem Ammoniak gefällt und ausgewaschen.

Das blaue Kalidoppelsalz = 3 KO, $C_2 O_3$ + $Cr_2 O_3$, 3 $C_2 O_3$ + 6 HO wird erhalten, wenn man zweifach oxalsaures Kali mit Chromoxydhydrat im Ueberschuss kocht, so lange sich noch etwas von diesem auflöst, oder wenn man 1 Atomgewicht (19 Theile) zweifach chromsaures Kali in 5 bis 6 Th. Wasser auflöst und die siedende Lösung mit 7 Atomgewichten (55 Th.) krystallisirter Oxalsäure in kleinen Portionen nach einander versetzt, worauf, wenn die dadurch entstandene Entwicklung von Kohlensäuregas beendet ist, 2 Atomgewichte (27 Th.) neutrales oxalsaures Kali hinzugesetzt werden. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schiesst das Salz beim Erkalten an, und dieses muss dann durch Umkrystallisation gereinigt werden. Man erhält es auch durch freiwillige Verdunstung. Die Krystalle werden gewöhnlich gross und regelmässig, rhombische Prismen mit zweiseitiger Zuspitzung bildend. Die stumpfen Kanten des Prismas sind zuweilen durch Flächen ersetzt, wodurch das Prisma sechsseitig wird. Die Krystalle sind schwarz und glänzend, aber an dünnen Kanten sind sie blau im Durchsehen. Das Salz enthält 10,98 p. c. Wasser. Beim gelinden Erhitzen fatiscirt es und zerfällt zu einem dunkelgrünen Pulver. Bei + 100° verliert es 5 Atome oder 9,15 p. c. Wasser, während das 6te Atom zurückgehalten wird. Das Pulver der Krystalle ist grün. Bei + 15° löst es sich in 5 Theilen kalten Wassers. In Alkohol ist es unlöslich und wird dadurch aus seiner Lösung in Wasser als ein grünes Pulver niedergeschlagen. Die Lösung in Wasser wird nicht durch Ammoniak und erst im Sieden durch Kalihydrat gefällt. Sie wird nicht durch Chlorcalcium gefällt, aber sowohl durch Kalkwasser als auch durch Barytwasser. Der dadurch entstehende Niederschlag ist ein Gemenge von Chromoxydhydrat mit dem Oxalat der Erde.

Das rothe Kalidoppelsalz, KO, $C_2 O_3$ + $Cr_2 O_3$, 3 $C_2 O_3$ + 10 HO, wurde nach der von Croft angegebenen Methode erhalten und so zusammengesetzt gefunden, wie dieser angegeben hat. Es krystallisirt in rothen, dreiseitigen Flittern oder Krusten von feinen rhomboidalen Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, bedarf von siedendem Wasser weniger als sein gleiches Gewicht, von kaltem Wasser erfordert es etwas mehr. Aber es krystallisirt nicht durch Erkalten seiner Lösung, sondern nur während der Verdunstung. In Alkohol ist es nicht auflölich, sondern es wird dadurch als ein hellrothes Krystallpulver niedergeschlagen. Dieser Niederschlag nimmt nach dem Trocknen Wasser aus der Luft auf und fliesst dadurch zu einer granatrothen durchsichtigen Masse zusammen. Das Salz enthält 28,46 p. c. Wasser, wovon es bei + 50° nichts verliert, abei bei + 100° geht davon die Hälfte oder 6 Atome weg, während der Rückstand hellroth und undurchsichtig wird.

Digitized by Google

Blaues Natrondoppelsalz, $3\,NaO,\,C_2O_3 + Cr_2O_3,\,3\,C_2O_3 + x\,Aq.$, ist das einzige, was hervorgebracht werden konnte. Es schiesst in sechsseitigen Tafeln oder in Prismen an, die dem rhombischen System angehören. Sie sind schwarz im reflectirten Licht und schön dunkelblau im Durchsehen, verwittern schwach in der Luft und werden violett. Sie lösen sich leicht in Wasser und werden daraus durch Alkohol als ein grünblauer dicker Syrup niedergeschlagen.

Blaues Ammoniumoxyd-Doppelsalz, $3\,NH_4O,\,C_2O_3 + Cr_2O_3,\,3\,C_2O_3 + 5\,HO$, trocknet zu einer aus blauen glimmerähnlichen Schuppen bestehenden Salzmasse oder zu sternförmig gruppirten Blättern ein. Verliert bei + 100° Wasser und wird hellblau. Es löst sich äusserst leicht in Wasser.

Rothes Ammoniumoxyd-Doppelsalz, $NH_4O,\,C_2O_3 + Cr_2O_3,\,3\,C_2O_3 + 8\,HO$, ist in Betreff der Farbe, des Ansehens und der Löslichkeit dem Kalisalze ähnlich, aber die Krystalle werden zuweilen glänzender, durchsichtig und granatroth. Sie fatisciren beim Erwärmen und werden hellroth. Der Wassergehalt beträgt 24,89 p. c.

Das Kalkdoppelsalz, $3\,CaO,\,C_2O_3 + Cr_2O_3,\,3\,C_2O_3 + 18\,HO$, wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von oxalsaurem Chromoxyd mit frisch gefälltem oxalsaurem Kalk kocht, oder wenn man eine Lösung von chromsaurem Kalk im Sieden durch Oxalsäure reducirt. In dem letzteren Falle schlägt sich der oxalsaure Kalk nieder, welcher nicht von dem Doppelsalze aufgenommen wird. Die warm filtrirte Lösung setzt auf dem Boden nach einiger Ruhe ein dickes Magna von dunkelvioletter Farbe ab, herrührend von der Mutterlauge. Das Magna lässt, wenn man es auf ein Filtrum nimmt und auswäscht, rosenrothe, glänzende, besonders schöne Krystallblätter zurück, die beim Trocknen zu einer rosenrothen Haut zusammensintern. Zuweilen werden kleine violettrothe Körner gebildet, die sich beim Druck in rothe Schuppen theilen. Das Salz bedarf zu seiner Auflösung mehr als 50 Theile kalten Wassers, aber es löst sich in viel weniger siedendem, und diese Lösung setzt nicht eher etwas wieder ab, als bis sie zur Syrupdicke verdunstet worden ist. Aus der Mutterlauge schlägt Alkohol ein braunes Pulver nieder, welches in Berührung mit Luft sogleich zerfliesst. Bei + 100° verliert das Salz 16 Atome = 23,81 p. c. Wasser und wird hellblau.

Das Talkerdedoppelsalz wird erhalten, wenn man die einfachen Salze zusammen kocht und die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Dann schiessen mit einander gemengte blaue und rothe Krystalle an, die sich nicht so genau trennen liessen, dass sie untersucht werden konnten.

Das Bleioxyddoppelsalz, $3\,PbO,\,C_2O_3 + Cr_2O_3,\,3\,C_2O_3 + 15\,HO$, schlägt sich blaugrau nieder, wenn die Lösung des entsprechenden Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd vermischt wird. Bei + 100° verliert es nichts an Gewicht.

Das Silberoxyddoppelsalz, $3\,AgO,\,C_2O_3 + Cr_2O_3,\,3\,C_2O_3 + 9\,HO$, wird erhalten, wenn man die Auflösung des blauen

Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxd vermischt und das Gemisch in Ruhe lässt, worin sich daraus eine Menge kleiner, dunkelbrauner, glänzender Krystallnadeln absetzt, die, wenn man sie in siedendem Wasser wieder auflöst, beim Erkalten mehr ausgebildet und häufig mehrere Linien lang erhalten werden. Das Salz bedarf mehr als seine 60fache Gewichtsmenge kalten Wassers zur Auflösung, aber es löst sich in weniger als seiner 20fachen Gewichtsmenge siedenden. Es verliert bei + 100° nichts an Gewicht. Höher erhitzt brennt es mit schwacher Explosion ab, aber ohne dass etwas umhergeworfen wird. (*Jahresber. XXIV. p.* 244—250.)

Ueber die Natur der Knallsäure, von Berzelius.

Bekanntlich hat man auf den Grund der eben so gefahrvollen als verdienstlichen Analyse des knallsauren Quecksilberoxyduls, von Gay-Lussac und Liebig 1823 gemeinschaftlich ausgeführt, die Säure darin als eine isomerische Modification von der Cyansäure betrachtet, deren Salze absolut einerlei Zusammensetzungsformeln haben, wie die entsprechenden cyansauren Salze. Inzwischen haben zwei Umstände bei den knallsauren Salzen gezeigt, dass sie auf eine wesentliche Weise von cyansauren Salzen verschieden sind, nämlich durch die gewaltsame Explosion, mit der sie beim gelinden Erhitzen zersetzt werden, und dadurch, dass das Metalloxyd, welches als die Basis in dem Salze betrachtet wird, durch Alkalien nur zur Hälfte daraus abgeschieden werden kann, und dass wenn das Salz Silberoxyd oder Quecksilberoxdul enthält, durch Chlorkalium oder Chlornatrium auch nur die Hälfte von dem Metallgehalt ausgefällt wird. Wir haben allerdings einige Beispiele von Salzen mit einer so entschiedenen Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, dass diese Neigung dem Vereinigungsstreben stärkerer Basen oder Säuren Trotz bietet, z. B. lösen dithionigsaure Salze mit alkalischer Basis, selbst im Ueberschuss, Chlorsilber und Jodsilber auf, so dass dieser letztere Umstand für sich allein nichts beweist; aber wenn das Silbersalz auf diese Weise genau durch Chlorkalium zersetzt und Chlorsilber abgeschieden wird, so erhält man aus der verdunsteten Lösung ein Salz angeschossen, welches nach der angenommenen Ansicht von der Natur dieser Salze ist = Ag O, Cy O + Ka O, Cy O, welches weder in der Leichtigkeit, noch in der Gewalt, womit dasselbe explodirt, dem einfachen Silbersalze nachsteht. Danach will es scheinen, dass das, was die knallende Eigenschaft begründet, etwas anderes sein müsse, als eine augenblickliche Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffs von dem Metalloxyde; denn wenn dies der Fall wäre, so würde das Kalisalz einen bedeutenden Theil von der knallenden Kraft verloren haben, da nichts von der Säure auf Kosten des Kalis verbrannt werden kann. Das Knallende in dem Kalisalze kann also nicht wohl Ag O, Cy O sein. Nachdem wir nun ganz kürzlich Verbindungen der Metalle mit Stickstoff ken-

nen gelernt haben, die, gleichwie Chlorstickstoff und Jodstickstoff, in erhöhter Temperatur oder durch einen Schlag oder durch Reiben augenblicklich mit Feuerphänomen und mit einem gewaltsamen Knall in ihre Bestandtheile zersetzt werden, so liegt die Vermuthung sehr nahe, dass jene Salze ein Stickstoffmetall enthalten können, welches die Ursache dieser Erscheinungen ist. Diese Vermuthung gewinnt durch MITSCHERLICH's bekannte Entdeckung eine Stütze, dass Stickstoffquecksilber mit Quecksilberchlorid und mit Quecksilberbromid verbunden werden kann, woraus also hervorgeht, dass Stickstoffmetalle mit andern Körpern Verbindungen eingehen können. Wenn demnach die Knallsäure eine gepaarte Säure ist, deren Paarling von einem Stickstoffmetall ausgemacht wird, so erklärt diese Ansicht, warum ihre Salze explodiren, gleichviel, ob die Base darin zerstörbar ist oder nicht, und warum aus knallsauren Metallsalzen nicht mehr als die Hälfte von dem Metall als Oxyd durch Alkali abgeschieden werden kann, indem sich nur diese Quantität darin als Basis mit der gepaarten Säure verbunden befand. In Betreff des darin enthaltenen Stickstoffmetalls, so haben wir allerdings bis jetzt keine andere in isolirter Gestalt kennen gelernt, als diejenigen, welche durch Reduction der Oxyde mit Ammoniak entstehen, und welche zufolge ihrer Bereitungsweise aus 1 Aequivalent Stickstoff und 3 Atomen Metall bestehen. Es ist klar, dass, wenn sich auch nur diese vorzugsweise bilden, sie nicht die einzigen sind, welche existiren können, und dass auch Verbindungen nach anderen Verhältnissen auf anderen Wegen müssen hervorgebracht werden können. Die Heftigkeit der Detonation scheint auszuweisen, dass der Stickstoffgehalt in dem angenommenen Paarling wahrscheinlich grösser ist und vielleicht zu gleichen Aequivalenten darin vorkommt. Legen wir dann GAY-LUSSAC's und LIEBIG's Analyse einer Berechnung der Zusammensetzung der Knallsäure zum Grunde, so müssen wir das Atomgewicht verdoppeln, und wir erhalten dann für die wasserhaltige Säure die Formel $AgN + C_4 NO_3 + HO$. Wir wissen, dass das Ag in dem Paarling gegen Hg und gegen Zn ausgewechselt werden kann, und dass das Wasser bei der Bildung von Salzen durch Alkalien, Erden und Metalloxyde substituirt wird.

Im Sinne der neuen Ansicht haben wir denn Knallsäuren mit 3 verschiedenen Stickstoffmetallen: Silber, Quecksilber, Zink. Dieselben müssen durch Namen unterschieden werden, z. B. Silberknallsäure, Quecksilberknallsäure, Zinkknallsäure. (*Jahresbericht XXIV. p.* 87—91.)

Ueber *Variolaria amara Ach.*, vom Apotheker C. A. MÜLLER in Güstrow.

Nach einer Notiz in No. 39. des pharmac. Centralblattes (von 1844.) war es FILHOL nicht gelungen, das von ALMS zuerst erwähnte

Picrolichenin aus der *Variolaria amara* darzustellen. Diess veranlasst mich zu der Vermuthung, dass nicht *Variolaria amara*, sondern eine andere Flechte dieser Gattung untersucht worden sei, da ich die Angabe von Alms in Bezug auf erstere in jeder Hinsicht bestätigt gefunden habe.

Die Darstellung des Picrolichenins ist durchaus mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Es krystallisirt aus dem, durch Digestion der gepulverten Flechte mittels 70 bis 80procentigem Weingeiste erhaltenen, durch Destillation vom Weingeiste befreiten und beinahe zur Syrupsdicke abgedampftem Auszuge nach wenigen Tagen. Da es in kaltem 60procentigem Weingeiste nur in geringer Menge löslich ist, so lässt sich durch Zusatz desselben das Harz von den Krystallen leicht abspülen. Bedient man sich zu diesem Zwecke einer Pottaschenlösung, wie Alms angiebt, so läuft man Gefahr, wenn dieselbe zu concentrirt ist, das ausgeschiedene Picrolichenin wieder einzubüssen, indem es sich darin mit rother Farbe löst. Durch wiederholtes Auflösen in Weingeist wird es gereinigt; jedoch ist es schwierig, dasselbe ganz rein darzustellen, da eine Spur grünlichen Harzes sehr hartnäckig demselben anhängt.

Die Flechte enthält auch ein bitteres dunkelgrünes Harz, welches in seinen Eigenschaften viel Analoges mit dem Pricrolichenin hat. Es gleich fast der Aloë an Farbe, löst sich in Aether, absolutem Alkohol und wässrigem Weingeist von 60 bis 70 p. c. mit grüner Farbe auf, nicht aber in Terpenthinöl. Beim Auflösen in Kaliflüssigkeit riecht es nach Anis, und die Lösung erhält nach einiger Zeit eine intensiv rothe Farbe, später sondert sich ein braunrother Körper ab.

In 100 Theilen der Flechte fand ich:

Picrolichenin	2,395
Bräunlichgelbes Harz, durch Aether extrahirt	0,677
Dunkelgrünes bitteres Harz	1,979
Chlorophyll	4,114
Schleimzucker	1,960
Wässrigen bitteren Extractivstoff	3,645
Oxalsäure	3,208
Kalk	2,521
Kieselerde	1,770
Eisen	Spuren
Faser und nicht untersuchte Stoffe	77,731

Wenn die *Materia medica* nicht der bittern Mittel schon so viele zählte, so würde diese Flechte, welche sich in Menge in unsern Waldungen findet, gewiss alle Beachtung verdienen. Nach Cassebeer's Versuchen wirkt sie bei Fiebern der Chinarinde ähnlich.

Die geeignetste Form für die Anwendung dieses Mittels möchte die Tinctur sein, bereitet durch Digestion der getrockneten und gepulverten Flechte mit 80procentigem Weingeist, wovon das Dreifache

Digitized by Google

vom Gewichte der Flechte zu nehmen sein würde. In dieser Flüssigkeit ist der grösste Theil der bittern Stoffe enthalten. (*Originalmittheilung.*)

Ueber die Bildung der überchlorsauren Kalis aus chlorsaurem Kali, von Marignac.

Die angenommene Meinung, dass das letztere Salz durch die Hitze in überchlorsaures Kali und in chlorigsaures Kali getheilt werde, von denen sich das letztere wiederum unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Sauerstoffgas und Chlorcalium zersetzte, wird nicht durch M's Versuche bestätigt, indem man, wenn der Versuch mit gehöriger Aufmerksamkeit, d. h. mit der Vorsicht geschieht, dass die Hitze nicht zu rasch vermehrt und zu lange fortgesetzt wird, mehr überchlorsaures Kali erhalten kann, als von dieser Theorie vorausgesetzt wird. 100 Theile chlorsaures Kali würden sich nach der angenommenen Theorie in 56 Theilen überchlorsaures und in 44 Th. chlorigsaures Kali theilen, welches letztere dann zersetzt wird. Aber M. erhielt von dem ersteren 65 bis 66 p. c. Um die Bildung des überchlorsauren Kalis zu erforschen, analysirte er das chlorsaure Kali in mehreren Stadien der vorgeschrittenen Zersetzung. Das Salz enthielt niemals eine Spur von chlorigsaurem Kali, sondern nur Chlorkalium, überchlorsaures Kali und noch unverändertes chlorsaures Kali. Die Versuche scheinen auszuweisen, dass das Salz direct in Chlorkalium und in überchlorsaures Kali zersetzt wird, und dass die Entwicklung von Sauerstoffgas entweder von der Zersetzung des letzteren herrührt, oder wahrscheinlicher von der gleichzeitig stattfindenden Zersetzung des chlorsauren Kalis in Sauerstoffgas und in Chlorkalium, indem es ein so gewöhnlicher Umstand ist, dass Körper gleichzeitig auf zweierlei Weise metamorphosirt werden. Das beste Resultat wird erhalten, wenn man das Salz langsam erhitzt und den Versuch unterbricht, wenn es ungefähr 4½ p. c. Sauerstoff verloren hat. Der Rückstand enthält dann 64 bis 65 p. c. überchlorsaures Kali und 12 bis 13 p. c. unzersetztes chlorsaures Kali. Wird die Zersetzung darüber hinaus fortgesetzt, z. B. bis 8 oder 9 p. c. Sauerstoffgas oder 6½ Liter Gas von 100 Grammen Salz weggegangen sind, so ist alles das chlorsaure zersetzt, ohne dass sich der Gehalt an überschlorsaurem Kali über 65 oder höchstens 66 p. c. erhöht hätte. In dem letzteren Falle hat man jedoch den Vortheil, dass das überschlorsaure Kali leichter gereinigt werden kann, als wenn sich chlorsaures Kali eingemengt befindet. Nach beendigter Reinigung kann man dann darauf rechnen, von dem Salze 60 p. c. reines überchlorsaures Kali erhalten zu haben.

Das überchlorsaure Kali wird durch fortgesetztes Erhitzen direct in Chlorkalium und in Sauerstoffgas zersetzt, ohne dass irgend ein Zwischengrad dabei entsteht.

Digitized by Google

Durch ähnliche Versuche hat Marignac dargelegt, dass bromsaures und jodsaures Kali direct in Sauerstoffgas und in Bromür oder Jodür zersetzt werden, ohne dass eine Spur von überbromsaurem oder überjodsaurem Salze gebildet wird. (*Jahresbericht XXIV. p.* 192—194.)

Kleinere Mittheilungen.

Explodiren des chlors. Ammoniaks. Wonfor hatte sich dies Salz so bereitet, dass er eine im Sieden gesättigte Lösung von zweifach weinsaurem Ammoniak mit einer siedenden Lösung von chloraurem Kali so lange vermischte, als sich noch Cremor tartari niederschlug, worauf er die Flüssigkeit rasch abkühlte, von dem abgesetzten Kalisalze abfiltrirte und bei + 38° verdunstete, während von Zeit zu Zeit der sich dabei noch abscheidende Cremor tartari entfernt wurde, bis sie eine hinreichende Concentration erhalten hatte. Das Salz schoss in Nadeln oder Blättern an, und war in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich. Die trocknen Krystalle wurden in eine Flasche gelegt, worin sie nach einigen Tagen eine gelbe Farbe annahmen und dann einen Geruch ausstiessen, der Nase und Auge heftig reizte, und welcher dem von niedrigeren Oxydationsgraden des Chlors nicht ähnlich war. Nach ein oder zwei Tagen explodirte das Salz mit heftigem Knall. Er brachte dann eine neue Portion von dem Salze, ungefähr 1 Unze, in eine andere Flasche, die mit einem Gasentwicklungsrohr versehen war, mit dem das Gas durch salpetersaures Silberoxyd geführt und in Wasser aufgesammelt wurde. 12 Stunden nachher, wo die Entwicklung von Gas begonnen hatte, explodirte die Flasche mit der grössten Gewalt. Es hatte sich Chlorsilber niedergeschlagen und das aufgesammelte Gas war Stickgas. Eine Quantität von 5 Gran des Salzes konnte durch gelindes Erhitzen zersetzt werden, wiewohl es auch dabei mit einer gewissen Gewalt geschah, und dabei wurden Chlorgas, Stickgas, salpetrigsaures Gas und Wasser erhalten. (*Jahresber. XXIV. p.* 199—201.)

Weinsaures Eisenoxyd-Oxydul-Kali, von Semmola. Bekanntlich giebt weinsaures Kali mit weinsaurem Eisenoxydul ein weisses, wenig lösliches Doppelsalz, und mit weinsaurem Eisenoxyd ein gelbes lösliches, welches jedoch nach Soubeiran eine so grosse Neigung hat auf einen niedrigeren Oxydationsgrad zurückzukehren, dass die Lösung desselben bei der geringsten Erwärmung Kohlensäuregas entwickelt und eine dunkle Farbe annimmt. Semmola hat zu zeigen gesucht, dass zwischen diesen beiden Salzen zwei andere existiren, in welchen das Oxyduldoppelsalz mit dem Oxyddoppelsalz in verschiedenen Verhältnissen verbunden ist, und dass das eine, welches aus 1 Atom von jedem Doppelsalze besteht, grün und etwas schwer löslich in Wasser ist, und das andere, welches 1 Atom Oxyduldoppelsalz und 2 Atome Oxyddoppelsalz enthält, eine schwarze Farbe hat, sich leicht in Wasser auflöst und durch Verdunsten der Lösung in schwarzen glänzenden Schuppen erhalten wird. Die relativen Proportionen suchte er dadurch auszumitteln, dass er Eisenoxydhydrat und kohlensaures Eisenoxydul in abgewogenen Verhältnissen zur Auflösung in zweifach weinsaurem Kali anwandte. Das erstere wird durch Oxydation auf Kosten der Luft in das letztere verwandelt

Digitized by Google

und gewöhnlich werden bei der gewöhnlichen pharmaceutischen Bereitung des Oxyduldoppelsalzes, durch Kochen von Eisenfeile mit Cremor tartari, Portionen von beiden gebildet. (*Jahresber. XXIV. p.* 217—218.)

Ueber Ammoniakbildung bei Oxydation des Eisens, wie sie von Chevallier daraus geschlossen wird, dass ein in eine Flasche mit feuchten Eisenfeilspänen gehangenes geröthetes Lakmuspapier sich mit der Zeit blau färbt, und wie sie Will zu widerlegen gesucht hat (Centralbl. 1843. S. 165.), hat Berzelius, da der Will'sche Versuch direct nur beweist, dass das Eisenoxyd dabei kein Ammoniak bindet, nicht aber, dass auch kein Ammoniak in die Luft übergehe, einen besondern Versuch angestellt. Er stellte zwei auf der Innenseite feuchte Flaschen neben einander, die eine mit und die andere ohne Eisenspäne; in beide Flaschen wurde einerlei geröthetes Lakmuspapier so hineingehangen, dass die Hälfte des Streifens in der Oeffnung der Flasche mit dem Stöpsel befestigt war. Nach 24 Stunden waren die Streifen in beiden Flaschen ungefähr gleich blau, während sie sich ausserhalb derselben mit ihrer ursprünglich rothen Farbe erhalten hatten. Es ist also klar, dass der von Chevallier angeführte Versuch nichts für eine Ammoniakbildung bei der Oxydation des Eisens beweist, sondern dass sie eine Folge der Zersetzung des stickstoffhaltigen Farbstoffs (des Azolitmins) ist, wenn er mit Feuchtigkeit durchdränkt sich selbst überlassen wird. (*Jahresber. XXIV. p.* 52–53.)

Atomgewicht des Stickstoffs. Marignac hat auf dreierlei Weise das Atomgewicht des Stickstoffs zu bestimmen gesucht: 1) indem er reines Silber (dessen Atomgewicht von ihm bekanntlich zu 1349,01 angenommen wird) in Salpetersäure auflöste, die Lösung verdunstete, den Rückstand zum Schmelzen erhitzte (alles in einem Destillationsapparate, um das etwa mit übergerissne Silber als Chlorsilber bestimmen zu können) und die Gewichtszunahme ermittelte. 100 Theile Silber geben 157,401—157,447 salpeters. Silber, woraus im Mittel 87,535 für das Atomgewicht des Stickstoffs folgt. 2) Eine gewogne Menge salpetersaures Silber wurde in Wasser gelöst und ermittelt, wie viel Chlorkalium zur vollständigen Fällung erforderlich war; auf 100 Chlorkalium kamen 227,91—228,09 salpeters. Silber, woraus 87,685 für N. 3) Die vorigen Versuche wurden mit Salmiak in gleicher Weise wiederholt, aber das Atomgewicht des Stickstoffs im Salmiak nach dem des Silbers berechnet; 100 salpetersaures Silber erforderte 49,482—49,545 Salmiak, woraus 87,655 für N. Also ist das Atomgewicht des Stickstoffs im Mittel = 87,625, oder das Aeq. 175,25. (*Jahresber. XXIV. p.* 45—46.)

Atomgewicht des Chlors, Kaliums und Silbers. Marignac hat neuerdings wieder Versuche über diesen Gegenstand angestellt, indem er, nach Pelouze's Vorschlag, Silber und Chlorkalium, in Verhältniss der früher gefundenen Atomgewichte, jenes in Salpetersäure, dieses in Wasser auflöste, beide Lösungen vermischte und nun durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Lösung von bekanntem Gehalte desjenigen Salzes, welches in zu kleiner Menge zugesetzt war, die vollständige Ausgleichung bewirkte. Er fand, dass 100 Th. Silber 69,049—69,067 Chlorkalium, 100 Th. Chlorkalium 192,33—192,37 Silber erfordern. Ferner wurde abermals die Zusammensetzung des Chlorsilbers direct dadurch bestimmt, dass reines Silber in einem Destillirapparate (um übergerissnes Silber bestimmen zu können) in Salpetersäure auf-

Digitized by Google

gelöst, das Wasser in der Vorlage mit der Lösung vereinigt, Alles durch Salzsäure gefällt und das Gewicht des sorgfältig ausgewaschenen, getrockneten und geschmolzenen Chlorsilbers bestimmt wurde. Aus 100 Silber erhielt man 132,355—132,844 Chlorsilber. Hiernach würde man also haben für Chlor 443,20, für Kalium 488,94, für Silber 1349,01. (*Jahresber. XXIV. p.* 58—59.)

Darstellung der Jodsäure. Nach Grosourdy soll man eine Chlorbaryumlösung mit Jod vermischen und Chlorgas hineinleiten, bis alles Jod in jods. Baryt verwandelt ist, den man dann durch Schwefelsäure zersetzt. (*J. de Ch. méd.* 1843. *p.* 373.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Anzeige.

Wir nehmen uns die Freiheit, ein geehrtes Publicum auf die ächt ungarischen Blutigel aufmerksam zu machen, welche wir aus unsern Teichen in grosser, mittler und kleiner Sorte zu den billigsten Preisen nach Deutschland und der Schweiz versenden.

Colmar im Elsass. ***Roux u. Lamasse.***

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Holzbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

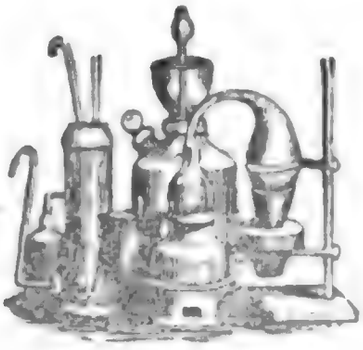
Bei **Fr. Hofmeister** in **Leipzig** ist so eben erschienen:

Reichenbach, L., Deutschlands Flora: Abbildungen aller ihrer Pflanzenarten in natürlicher Grösse mit Analysen, nebst erläuterndem Texte. Wohlfeile Ausgabe mit halbcolorirten Kupfertafeln. I. Serie, 1stes Heft (10 Tafeln, ½ Bogen Text). gr. 8. in Umschlag 16 Ngr.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



6. Novbr. 1844. № 48.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Aschenbestandtheile der Vegetabilien, von Fresenius u. Will; nebst Analysen von Bichon, Poleck, Leuchtweiss, Kleinschmidt, Buch und Levi. — Neue Versuche über das Mellon und seine Verbindungen, von J. Liebig.

KL. MITTH. Ueber die Vertheilung der anorganischen Bestandtheile in den Pflanzen. — Analyse der Lüneburger Salzsoole. — Reduction des Eisenoxyds durch Pflanzenstoffe. — Liebig contra Berzelius. — Phosphorkupfer. — Millon's Chlorsäure.

Ueber die Aschenbestandtheile der Vegetabilien, von Fresenius u. Will; nebst Analysen von Bichon, Poleck, Leuchtweiss, Kleinschmidt, Buch und Levi.

Darüber, dass die Untersuchung der unorganischen Bestandtheile der Pflanzen vom grössten Interesse sei, ist man allgemein einverstanden. Leider reichen die vorhandenen Materialien noch nicht aus, zu bestimmen, was eigentlich von diesen Bestandtheilen wesentlich, was unwesentlich sei; nur das constante und der Menge nach wenig wechselnde Vorkommen wird über die Wesentlichkeit entscheiden können. In fast allen Aschen finden sich Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und seltner Manganoxyd, andererseits Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure (letztere manchmal wohl auch zum Theil aus dem Schwefel der Proteinverbindung gebildet), Kohlensäure (stets erst Product der Verbrennung), Chlor, ferner in Seepflanzen Jod und Brom und in vielen Pflanzen wohl auch Spuren von Fluor, wie sie W. nach H. Rose's Methode in der Asche einer aus der französischen Schweiz herrührenden Gerste nachgewiesen hat. Thonerde kommt wohl nie vor, obgleich man früher den phosphors. Kalk öfters dafür genommen haben mag; Kupferoxyd vielleicht nur vom Tränken der Samen mit Kupfervitriol vor der Aussaat oder in Folge zufälligen Vorkommens eines kupferhaltigen Minerals im Boden. Dem relativen

Verhältnisse der Bestandtheile nach kann man die Pflanzenasche in 3 Hauptgruppen bringen:

a) Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien u. kohlensauren Erden. Eine solche Asche liefern die Holzarten, die krautartigen Gewächse und Flechten, sofern sie reich an pflanzensauren Salzen sind.

b) Aschen mit vorwaltenden phosphorsauren Alkalien und alkalischen Erden. — Hierher gehören fast alle Samenaschen.

c) Aschen mit vorwaltender Kieselerde. — Eine solche geben die Halme der Gramineen, der Equisetaceen u. s. w.

Es ist einleuchtend, dass sich zahlreiche Uebergänge von einer zur andern Gruppe finden werden. Die Asche des Mistels (*Viscum album*) bildet z. B. ein Mittelglied zwischen der ersten und zweiten Gruppe, sofern sie neben den kohlensauren Verbindungen auch reich an phosphorsauren ist; dasselbe gilt für die Asche der Samen der Eiche (*Quercus Robur*) und der zahmen Kastanie (*Fagus Castanea*). Die Asche mancher Samen, wie die der Hirse (*Milium sativum*), des Hafers (*Avena sativa*) und auch der Gerste (*Hordeum vulgare*) ist so reich an Kieselerde, dass man sie eben so gut der zweiten wie der dritten Gruppe einreihen könnte.

Die Culturpflanzen lassen sich je nach dem Vorwalten ihrer im Wasser, oder in Säuren löslichen, oder in beiden unlöslichen Aschenbestandtheile in drei Gruppen bringen, welche Liebig mit Kali-, Kalk- und Kieselpflanzen bezeichnet hat, gleichgültig, ob die im Wasser löslichen Bestandtheile Kali oder Natron, oder beide zugleich, ob die in Säuren löslichen Kalk allein oder Kalk und Bittererde enthalten. Als eine natürliche Folge des von Liebig aufgestellten Vertretungsgesetzes ergiebt sich von selbst, dass eine der Kalkgruppe angehörende Pflanze unter Umständen mehr oder eben so viel von in Wasser, wie in Säuren löslichen Aschenbestandtheilen liefern, und also zu beiden Gruppen gerechnet werden kann, wozu namentlich die Analysen der Tabaksaschen, welche die Vertretung des Kalks durch Alkalien ausser Zweifel stellen, einen interessanten Beleg liefern.

Untersuchungsmethode. Die einzuäschernden Pflanzen müssen kräftig und in normalem Zustande sein; sie müssen von anhängender Erde u. s. w. befreit werden, aber nicht durch Waschen mit Wasser. Hölzer, sperrige Kräuter und Wurzeln verbrennt man am besten, nach vorherigem scharfem Trocknen, auf einer reinen, eisernen Platte; Blätter, Früchte und Samen äschert man zweckmässig in einem hessischen, zwischen glühenden Kohlen schief stehenden Schmelztiegel ein. Bisweilen brennt sich die Asche sehr leicht weiss; manche Samen bedürfen indessen eines mehrtägigen Glühens, bis alle, oder der grösste Theil der von den phosphorsauren Salzen eingeschlossenen Kohle verbrannt ist; als Regel hat man hierbei festzuhalten, dass die Temperatur nicht allzuhoch sein darf, damit die an alkalischen Salzen reichen Aschen nicht schmelzen oder weich werden, wodurch die noch beigemengte Kohle ganz unverbrennlich wird. Am weissesten

Digitized by Google

werden die Aschen, wenn man die in dem Tiegel verkohlte Substanz nicht umrührt oder bewegt, weil hierdurch der Luftzutritt durch das Zusammenfallen des Aschenskeletts gehindert wird. Die so dargestellte Asche wird zuletzt noch, wenn es nothwendig ist, in einer flachen Platinschale unter stetem Umrühren über der Spirituslampe in schwachem Glühen erhalten, alsdann noch warm zu dem feinsten Pulver zerrieben, gleichförmig gemischt und in ein gut verschliessbares Glas gebracht.

Man hat nun zu sehen, ob dieselbe mittels concentrirter Salzsäure vollkommen aufschliessbar ist, was bei fast allen Aschen, mit Ausnahme der an Kieselsäure sehr reichen der Halme der Gräser, der Fall ist. Versetzt man die salzsaure Lösung irgend einer Asche, nach der Abscheidung der Kieselerde, mit essigsaurem Ammoniak, oder neutralisirt man sie mit Ammoniak und setzt alsdann freie Essigsäure hinzu, so entsteht bei fast allen Aschen ein gelblichweisser, gallertartiger Niederschlag, welcher phosphorsaures Eisenoxyd ist. Filtrirt man diesen Niederschlag ab und übersättigt mit Ammoniak, so erhält man bei manchen Aschen einen neuen Niederschlag, bei anderen nicht. Ist der Niederschlag roth, besteht er also aus Eisenoxyd, oder entsteht auch bei längerem Stehen der vor dem Luftzutritt geschützten Flüssigkeit kein Niederschlag, so zeigt diess, dass neben dem phosphorsauren Eisenoxyd kein anderes phosphorsaures Salz in der Asche vorhanden ist. Entsteht aber ein weisser Niederschlag (phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Bittererde), so wissen wir, dass die Asche mehr Phosphorsäure enthält, als das darin vorhandene Eisenoxyd zu binden vermag. Dies sind, ausser den Versuchen auf Fluor und Mangan, und bei der Asche der Meerespflanzen auf Brom und Jod, die einzigen qualitativen Versuche, welche man anzustellen hat.

Zur Bestimmung des Chlors (Jods und Broms), der Kohlensäure und, bei den Aschen der dritten Gruppe, zur Bestimmung der Alkalien, werden besondere Quantitäten Asche abgewogen, alle übrigen Bestantheile bestimmt man aus einer und derselben Menge Asche, so dass man nur einmal die Kieselerdeabscheidung vorzunehmen hat.

A. Analyse der Aschen mit vorwaltenden kohlensauren und phosphorsauren Salzen. 1. Bestimmung der Kieselerde, der Kohle und des Sandes. Man übergiesst etwa 4 Grm. der (durch Salzsäure aufschliessbaren) Asche in einem schief gehaltenen Kolben mit concentrirter Salzsäure, so dass die entweichende Kohlensäure keine Tröpfchen der Flüssigkeit mit sich fortreissen kann und erhitzt gelinde, bis man ausser den leicht zu erkennenden, kohligen und sandigen Theilen keine unaufgeschlossene Asche mehr bemerkt. Man verdampft nun die sorgfältig in eine Porcellanschale gebrachte Lösung im Wasserbade zur Trockne und erhitzt die trockne Masse noch etwas stärker, wie diess bei Abscheidung der Kieselerde gewöhnlich geschieht. Nach dem Erkalten befeuchtet man mit starker Salzsäure, erhitzt nach halbstündiger Einwirkung mit der gehörigen Menge Wassers zum anfangenden Kochen

und filtrirt die saure Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum aus starkem Papier.

Auf dem Filter bleibt Kieselerde, gemengt mit Kohle und Sand (wenn nämlich die Asche nicht vollkommen weiss und rein war). Man trocknet es nach dem Auswaschen sorgfältig und bringt die darin enthaltenen Substanzen in eine Platinschale, ohne das Filter dabei zu beschädigen. Wenn das Pulver vollkommen trocken war, so gelingt diess sehr gut, und an dem Papier bleibt meistens nur so viel hängen, dass dasselbe von der Kohle gefärbt erscheint. Das Pulver erhält man nun ½ Stunde lang mit reiner (kieselerdefreier), verdünnter Kalilauge im Sieden, wo sich nach und nach alle Kieselerde auflöst, ohne dass der Sand oder die Kohle angegriffen werden. Man filtrirt nun durch das nämliche Filtrum, wäscht das Ungelöste gut aus und trocknet es mit dem Filtrum bei 100°, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Es wird, nach Abzug des Gewichts des Filters, als Kohle und Sand in Rechnung gebracht. Das mit Salzsäure übersättigte und eingedampfte Filtrat giebt, auf die gewöhnliche Weise behandelt, die Quantität der Kieselerde.

Die von der Kieselerde, der Kohle und dem Sand abfiltrirte, salzsaure Lösung theilt man, nach vorhergegangener inniger Mischung, dem Volum (mittels einer calibrirten Röhre) oder Gewicht nach in drei, oder zweckmässiger in vier Theile, damit man, wenn eine Bestimmung misslingt, den letzteren Theil zur Wiederholung derselben benutzen kann.

In a bestimmt man das Eisenoxyd (das Manganoxyd) und die alkalischen Erden. In b die Alkalien. In c die Schwefel- und Phosphorsäure.

a. Bestimmung des Eisenoxyds und der alkalischen Erden. Man versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr vollständig verschwindet, fügt nun essigsaures Ammoniak und so viel freie Essigsäure hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich und stark sauer reagirt. Man sieht leicht an der Form und dem Aussehen des Niederschlags, ob er noch phosphorsauren Kalk enthält. Ist diess der Fall, so fehlt es an Essigsäure. Der bleibende, gelblichweisse Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen am besten abscheidet, ist phosphorsaures Eisenoxyd, $2\,Fe_2\,O_3 + 3\,PO_5$. Er wird mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen, und als solches in Rechnung gebracht *.

---

* Die Verf. haben den bei dem Vermischen einer Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit einem Eisenoxydsalze bei Vorwalten des ersteren und Gegenwart von freier Essigsäure entstehenden, weissen, oder etwas ins Grünlichgelbe ziehenden Niederschlag einer sorgfältigen Analyse unterworfen. Die Formel der Verbindung, nach dem Trocknen über Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme, ist danach $2\,Fe_2\,O_3$, $3\,PO_5 + 13$ aq. Von diesen 13 At. Wasser gehen 6 At. bei 100°, 4 weitere At. bei 300—400°, und die letzten 3 At. erst bei starkem Glühen weg. Die rationelle Formel wäre also: $3\,PO_5$, $2\,Fe_2\,O_3$, $3\,HO + 4\,HO + 6$ aq.

Digitized by Google

Das Filtrat wird mit neutralem, oxalsaurem Ammoniak versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man erhält so den Kalk, den man auf die gewöhnliche Weise als kohlensauren Kalk bestimmt. Hat man bei der qualitativen Analyse gefunden, dass die mit essigsaurem Ammoniak gefällte Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von Eisenoxyd liefert, oder enthält die Asche viel Manganoxyd, in welchen Fällen nur äusserst selten noch phosphorsaure Erden vorhanden sind, so werden diese beiden Metalloxyde noch vor dem Ausfallen des Kalks, nach Uebersättigung der Lösung mit Ammoniak, mit Schwefelammonium niedergeschlagen, und nach einer der bekannten Methoden getrennt *.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte, essigsaure oder (bei Abwesenheit von phosphorsauren Erden) ammoniakalische Flüssigkeit wird etwas eingeengt, nöthigenfalls mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit phosphorsaurem Natron versetzt und der entstehende Niederschlag als phosphorsaure Magnesia bestimmt.

b. Bestimmung der Alkalien. Man versetzt die Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, erwärmt und filtrirt. Man entfernt auf diese Weise alle Schwefelsäure, alle Phosphorsäure, alles Eisenoxyd, die Magnesia und den an Phosphorsäure gebunden gewesenen Kalk. Den Niederschlag wäscht man so lange aus, bis das Filtrat Silbersolution nicht mehr trübt, fällt letzteres mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak unter gelindem Erwärmen, und lässt stehen, bis der Niederschlag schwer und körnig geworden ist. Man filtrirt, wäscht aus, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einer Platinschale zum Glühen, bis alle Ammoniaksalze verjagt sind. Er enthält Kali oder Natron, meistens beide zugleich, als Chlormetalle. Er wird, nach dem Wiegen, in wenig Wasser gelöst, wobei sich gewöhnlich eine Spur Magnesia abscheidet, die noch bestimmt und von dem Gewicht der Chlormetalle abgezogen werden muss. In dem Filtrat bestimmt man den Kaligehalt mittels Platinchlorid auf gewöhnliche Weise. Die Quantität des Natrons ergiebt sich aus der Differenz der Gewichte der Chloralkalimetalle zusammen und des aus dem Kaliumplatinchlorid gefundenen Chlorkaliums.

c. Bestimmung der Schwefelsäure und Phosphorsäure. Aus der Portion c. der salzsauren Lösung fällt man zuerst mittels

---

* Enthält eine Asche neben dem phosphorsauren Eisenoxyd auch noch phosphorsaures Manganoxyd, so muss letzteres auf folgende Weise bestimmt werden. Man versetzt die beinahe neutralisirte salzsaure Lösung der Asche mit essigsaurem Ammoniak und so viel Eisenchlorid, dass die Flüssigkeit roth erscheint und erhitzt zum Sieden, bis die über dem Niederschlag (der alle Phosphorsäure enthält und zu ihrer Bestimmung verwendet werden kann) stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Das Filtrat wird, nach der Uebersättigung mit Ammoniak, mit Schwefelammonium gefällt, das gefällte Schwefelmetall, wenn es nicht rein fleischroth ist, nochmals in Säure gelöst, das Eisen als Oxyd mittels kohlensaurem Baryt entfernt, und das gelöst gebliebene Mangan wie gewöhnlich bestimmt.

Chlorbarium die Schwefelsäure; das Filtrat wird nöthigenfalls eingeengt, mit Ammoniak nahezu neutralisirt, mit essigsaurem Ammoniak und so viel einer Eisenchloridlösung versetzt, bis die Flüssigkeit (von essigsaurem Eisenoxyd) anfängt roth zu werden. Es ist hierbei nicht zu übersehen, dass so viel essigraures Ammoniak zugegen sein muss, als nöthig ist, um alle Säure des Eisenchlorids an Ammoniak zu binden. Die Flüssigkeit wird nun so lange im Sieden erhalten, bis sie farblos ist, d. h. bis alles Eisen ausgefällt ist. Der Niederschlag enthält, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, alle Phosphorsäure, an Eisenoxyd gebunden, neben einer gewissen Menge von basisch essigsaurem Eisenoxyd. Er wird getrocknet, geglüht, nach dem Glühen einige Tropfen Salpetersäure darüber abgeraucht, wieder geglüht und gewogen. Man digerirt ihn nun in dem Platintiegel mit Salzsäure, bis zur vollständigen Lösung, die sehr leicht vor sich geht, wenn die Säure concentrirt genommen wird. Die Auflösung verdünnt man mit warmem Wasser, setzt noch Weinsäure hinzu und übersättigt mit Ammoniak, bis der entstehende, gelblich weisse Niederschlag wieder verschwindet. Aus der meistens schmutzig grün gefärbten, aber klaren Flüssigkeit fällt man das Eisen mittels Schwefelammonium. Der Niederschlag wird mit der überstehenden Flüssigkeit so lange gelinde digerirt, bis dieselbe nicht mehr grünlich, sondern rein gelb, wie das angewandte Schwefelammonium gefärbt ist. Er wird rasch abfiltrirt, bei abgehaltenem Luftzutritt mit heissem, etwas schwefelammoniumhaltigen Wasser ausgewaschen, bis eine Probe der durchlaufenden Flüssigkeit auf dem Platinmesser verdampft und geglüht, keine saure Reaction mehr zeigt. Das Schwefeleisen wird auf dem Filtrum mit heisser, verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Auflösung aufgekocht, mit einigen Tropfen Salpetersäure in Oxydsalz übergeführt und mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag ist reines Eisenoxyd, sein Gewicht giebt, von dem des basisch phosphorsauren Eisenoxyds abgezogen, die Quantität der Phosphorsäure. Es ist hierbei zu beachten, dass das zu dieser Fällung verwendete Eisenchlorid frei von Schwefelsäure sein muss.

d. Bestimmung des Chlors. Man wiegt eine zweite Portion Asche ab (etwa 1 Grm.), zieht sie heiss mit Wasser aus, das man mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert hat und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd. Enthält die Asche bestimmbare Mengen von Jod oder Brom, so sind diese ebenfalls in dem Silberniederschlag enthalten, zu ihrer quantitativen Ausmittlung muss man aber grössere Mengen von Asche anwenden.

e. Bestimmung der Kohlensäure. Sie geschieht am zweckmässigsten mittels eines der hierzu vorgeschlagenen Apparate, durch den Gewichtsverlust bei Behandlung einer besonderen Portion der Asche mit einer Säure.

B. Analyse der Aschen mit vorwaltender Kieselerde. Diese Aschen lassen sich meistens nicht vollständig mittels Säuren aufschliessen; die Bestimmung ihres Alkaligehaltes muss deshalb mit einer besonderen Portion vorgenommen werden. Der Chlor- u. Koh-

Digitized by Google

lensäuregehalt wird wie bei den durch Säuren aufschliessbaren Aschen ausgemittelt. Es ist wahrscheinlich, dass man bei diesen Aschen den Chlorgehalt immer etwas niedriger findet, als er eigentlich sein sollte, da Chlorkalium und Chlornatrium, bei Gegenwart von Kieselerde und Kohle, in der Glühhitze eine theilweise Zersetzung erleiden.

a. Bestimmung der Kieselerde u. s. w. Man dampft (etwa 4 Grm. der Asche) mit reiner Kali- oder Natronlauge in einer Platin- oder Silberschale zur Trockne ein. Es werden hierdurch wohl die kieselsauren Verbindungen der Asche aufgeschlossen, nicht aber beigemengter Sand. Die Hitze darf zuletzt nicht so weit gesteigert werden, dass die Masse schmilzt, damit die beigemengte Kohle nicht auf Kosten des Hydratwassers des Alkalis oxydirt wird. Man übergiesst die Masse mit verdünnter Salzsäure, dampft ein und verfährt zur Bestimmung der Kieselerde, der Kohle u. s. w., wie oben angegeben ist. Die abfiltrirte salzsaure Lösung theilt man in zwei Theile und bestimmt in dem einen die Schwefel- und Phosphorsäure, in dem andern das Eisenoxyd und die alkalischen Erden nach der oben angegebenen Methode.

b. Bestimmung der Alkalien. Eine zweite Portion der Asche (etwa 3 Grm.) wird im Platin- oder Silbertiegel mit dem vierfachen Gewicht Barythydrat geglüht; die saure Flüssigkeit nach der Abscheidung der Kieselerde u. s. w. mit Barytwasser und kohlensaurem Ammoniak successiv gefällt, liefert die Alkalien als Chlormetalle.

C. Ausmittlung der Quantität der Asche. Man trocknet die Pflanzensubstanz, in welcher man die Aschenmenge bestimmen will, im Wasserbade (bei 100°) oder, wenn sie flüchtige Theile enthält, besser über Schwefelsäure, ohne Anwendung von Wärme, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Die zur Einäscherung zu verwendende Quantität richtet sich nach der Menge der darin enthaltenen, feuerbeständigen Substanzen. Bei den aschenreichen Kräutern u. Samen erhält man mit 2—3 Grm. schon genaue Resultate, bei Hölzern, die oft nur 0,2 p. c. Asche geben, muss man das zehn- und mehrfache Gewicht nehmen. Die Einäscherung geschieht am zweckmässigsten in einem dünnwandigen Platintiegel, anfangs bei gelinder Hitze und mit aufgelegtem Deckel, später mit verstärktem Feuer und unbedeckt, bis alle Kohle verbrannt ist. Samenaschen, welche nicht mit Säuren aufbrausen, kann man mit Salpetersäure befeuchten und nochmals glühen, wo sie leicht und schnell weiss werden.

(Der Schluss folgt.)

Neue Versuche über das Mellon und seine Verbindungen, von J. Liebig.

Bekanntlich ist Völkel in seinen neuesten Untersuchungen über die Zersetzungen der Schwefelcyanverbindungen in der Hitze zu dem Resultate gekommen, dass das Mellon Liebig's als constanter Kör-

per nicht existire. Diess veranlasst Liebig erst die bisher erlangten Resultate über diesen Gegenstand unter besonderer Hervorhebung der Gmelin'schen Untersuchung über das Mellonkalium u. die Mellonwasserstoffsäure zu recapituliren und dann eine Reihe neuer Versuche mitzutheilen, aus denen sich die in der That selbstständige Existenz des Mellons und seiner Verbindungen ergiebt.

Darstellung des Mellonkaliums. a. Man trägt in schmelzendes Schwefelcyankalium etwa $^1/_5$ seines Gewichts sogenanntes unreines Mellon (den Rückstand von der Zersetzung des gelben sogenannten Schwefelcyans). Dabei entwickelt sich unter Aufbrausen Schwefelkohlenstoff und Schwefel und man erhält eine braune in Wasser lösliche Masse, aus deren Lösung Mellonkalium krystallisirt. Das unreine Mellon zerlegt hier das Schwefelcyankalium in Mellonkalium und sogenanntes Schwefelcyan; dieses zerfällt in der Hitze in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon, letzteres zerlegt eine neue Menge Schwefelcyankalium u. s. f.

b. Man fällt eine Mischung von 3 Theilen Eisenvitriol und 2 Theilen Kupfervitriol durch Schwefelcyankalium, wäscht den Niederschlag erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit reinem Wasser, trocknet ihn auf Ziegelsteinen, und erhitzt ihn, bis er anfängt, sich bräunlich zu färben; er ist dann = $Cy\,S_2\,Cn_2$, ohne Wasser. Man bringt nun 3 Theile trocknes Schwefelcyankalium in einem eisernen Gefässe in Fluss und trägt 2 Theile jenes Schwefelcyankupfers allmälig unter fortwährender Steigerung des Feuers hinein. Es entwickelt sich dabei Schwefelkohlenstoff, der sich entzündet. Zuletzt erhitzt man das Gefäss bis zum Rothglühen des Bodens so lange, als sich noch eine Spur Schwefelkohlenstoff entwickelt, setzt nun circa $^1/_8$ vom angewendeten Schwefelcyankalium feingeriebnes trocknes kohlensaures Kali zu *, wobei sich lebhaft Kohlensäure entwickelt. Fliesst die Masse bei gelindem Feuer ruhig, so lässt man erkalten, übergiesst die Masse mit Wasser, erhitzt zum Sieden, filtrirt und lässt das Mellonkalium krystallisiren. Hier zerfällt das Schwefelcyankupfer erst so, dass sich Mellon bildet, und dieses wirkt dann auf das Schwefelcyankalium wie oben.

c. Man schmilzt eine Mischung von etwa 40 Unzen schwach gerösteten Blutlaugensalz und 20 Unzen Schwefelblumen, wie zu Darstellung des Schwefelcyankaliums, anstatt aber inne zu halten, wenn die Masse eben fliesst und noch frei von einer löslichen Eisenverbindung ist, setzt man das Schmelzen in einem verschlossenen Gefässe fort. Dabei nimmt erst der Eisengehalt zu, später aber, bei stärkerm Feuer, unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff, wieder ab. Zuletzt verschwindet er ganz und auch die Schwefelkohlenstoffentwicklung; die ruhigfliessende Masse wird dann mit $^1/_{20}$ vom Gewichte des angewandten Blutlaugensalzes kohlens. Kali versetzt und wie oben behandelt. Hier entsteht erst Schwefelcyaneisen, welches weiterhin durch seine Zersetzung in der Hitze ebenfalls Mellon liefert, wodurch das

* Dieser Zusatz ist nicht nöthig, erhöht aber die Ausbeute.

Digitized by Google

Schwefelcyankalium zersetzt wird. Und zwar muss man dabei zuletzt 1/3 des ganzen Stickstoffgehalts als Mellonkalium erhalten *.

Das so dargestellte Mellonkalium ist meist gelblich und enthält eine neue schwefelhaltige Kaliumverbindung. Man trennt es dann durch Auflösung in warmem (nicht siedendem) Wasser, vollständige Fällung der Lösung durch Essigsäure (wodurch jene Verbindung abgeschieden wird), Uebersättigung des Filtrats mit kohlens. Kali und Krystallisiren. Diess wird wo nöthig wiederholt.

Analysen. Schon aus der Darstellung des Mellonkaliums ergiebt sich, dass es weder Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten kann. Höchstens wäre anzunehmen, dass das in der schmelzenden Mischung wasserfrei enthaltne Mellonkalium beim Krystallisiren aus Wasser solches binde und zwar in einer nicht wieder abscheidbaren Weise.

---

* Man würde ein ganzes Drittel Schwefelcyankalium mehr und dieses viel reiner erhalten, wenn Kalium und Schwefel genug vorhanden wären, um mit dem Cyan des Eisencyanürs Schwefelcyankalium zu bilden; bei einer hinreichenden Menge Schwefel würde die geschmolzene Masse nur Schwefeleisen enthalten können. Wenn man nun bei der Schmelzung des Blutlaugensalzes mit Schwefel, zu einer Zeit, wo die geschmolzene Masse einen Eisengehalt zu erkennen giebt, in welchem Falle die Auflösung in Wasser kein Blutlaugensalz enthalten kann, trocknes kohlensaures Kali der geschmolzenen Masse zusetzt, so zeigt sich mit der Entfernung des Eisengehaltes sogleich wieder die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Blutlaugensalz; die geschmolzene Masse, deren wässrige Lösung durch Kali stark gefällt wurde, und welche aus Eisenoxydsalzen kein Berlinerblau niederschlug, enthält nach dem Zusatz von kohlensaurem Kali kein Eisen mehr, allein ihre Auflösung bringt jetzt in Eisenoxydsalzen einen starken blauen Niederschlag hervor. Es wurde also durch den Zusatz des kohlensauren Kalis, aus dem unzersetzt gebliebenen Eisencyanür wieder Blutlaugensalz gebildet. Setzt man hingegen der flüssigen Masse, in kleinen Portionen, frisch geschmolzene Schwefelleber hinzu, so lässt sich der Eisengehalt vollständig entfernen, und man erhält eine der zugesetzten Schwefelleber entsprechende grössere Menge von Schwefelcyankalium.

Eine Mischung von 46 Theilen geröstetem Blutlaugensalz, 17 Th. kohlensaurem Kali und 32 Schwefel schmilzt mit der grössten Leichtigkeit. Im Anfang der Schmelzung wirken vorzüglich Schwefel und kohlensaures Kali auf einander, es entsteht unter Aufblähen Schwefelkalium. Setzt man die Schmelzung fort, bis die Masse ruhig und klar fliesst, und giebt zu Ende der Operation eine schwache Glühhitze, so wird das gebildete unterschwefligsaure Kali zerstört, und man erhält beim Auskochen der Masse mit Weingeist eine ganz farblose Lösung, aus welcher Schwefelcyankalium sehr rein in vollkommen farblosen Säulen krystallisirt. Die wässrige Lösung der rohen Masse ist frei von kohlensaurem Kali, Schwefelkalium und Mellonkalium und enthält ausser Schwefelcyankalium nur schwefelsaures Kali. Das Eisen trennt sich als Schwefelkies in feinen Schuppen mit Leichtigkeit von der Flüssigkeit. Man erhält hiernach ein ganzes Drittel mehr Schwefelcyankalium, als nach der gewöhnlichen Methode. Es ist diess die einfachste und vortheilhafteste Darstellungsweise des Schwefelcyankaliums.

Digitized by Google

Diese Ansicht konnte in dem Wassergehalt des Mellonbleis nach Gmelin Begründung finden. Man kann aber Mellonkalium und Mellonsilber in der That wasserfrei erhalten. — Was N und C anlangt, so fand der Verf., wie Gmelin, dass trocknes Mellonblei beim Verbrennen mit Kupferoxyd N und CO_2 im Volumenverhältniss 2 : 3 liefert. Trocknes Mellonquecksilber wurde zum Rothglühen erhitzt, zerfiel aber nicht in Mellon und Quecksilber und ersteres wieder in Stickgas und Cyangas, sondern es gab wie Mellonwasserstoffsäure anfangs Blausäure und Stickgas, später erst Stickgas und Cyangas im Verhältnisse 1 : 3.

Mellonsilber enthält 53,03 Silber, 17,1—18,54 C; die Formel $C_6 N_4 Ag$ fordert 53,55 Ag, 18,05 C. Es wurde zwar eine kleine Menge Wasser erhalten, die aber nur circa $^1/_3$ Atom betrug.

Geschmolzenes Mellonkalium enthielt 28,51 Kalium, 25,88—26,37 C; die Formel $C_6 N_4 Ka$ fordert 29,63 Kalium, 27,52 C. Wasser erhielt man höchstens $^1/_9$ Atom.

Mellon. Die Darstellung des Mellons ist ziemlich schwierig. Man erhält es durch Zersetzung des Mellonquecksilbers in der Hitze; aber leider lassen sich die Verbindungen des Quecksilbers mit Mellon nicht rein darstellen. Sowohl salpetersaures Quecksilberoxydul als Sublimat geben mit Mellonkalium dicke flockige Niederschläge. Jener wird beim Trocknen grau und enthält eingemengte Mellonwasserstoffsäure, dieser verändert bei der gelindesten Erwärmung sein Ansehen und zersetzt sich durch Waschen und durch Berührung mit der Flüssigkeit. Das reinste Mellon wurde noch erhalten durch Destillation des Quecksilbermellonürs zu der Zeit, wo von dem sich entwickelnden Gasgemenge $^3/_4$ seines Volumens von Kalilauge absorbirt wurden.

In diesem Zustande stellt es ein hellgelbes, leichtes, stark abfärbendes Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol und den indifferenten Flüssigkeiten unauflöslich ist. In Kalilauge löst sich das Mellon unter Ammoniakentwicklung, die Auflösung enthält ein Kalisalz, welches L. früher, so wie die Veränderungen, welche das Mellon durch Salpetersäure erleidet, wodurch es in Cyanilsäure übergeführt wird, beschrieben hat. In Schwefelsäurehydrat ist es in der Wärme völlig löslich, und wird durch Wasser wieder gefällt.

Bemerkenswerth ist seine grosse Verwandtschaft zu den Metallen, namentlich zu Kalium. Man kann eine Auflösung von Mellonkalium mit Jod kochen, ohne die geringste Zersetzung zu bemerken, das Jod färbt die Flüssigkeit braun und verflüchtigt sich beim Abdampfen, so dass man bei einiger Concentration krystallisirtes Mellonkalium wieder daraus erhält. Das Cyankalium löst unter den nämlichen Umständen eine grosse Menge Jod auf, die Flüssigkeit wird farblos und erstarrt beim Erkalten zu einer breiartigen, krystallinischen Masse von Jodcyan, welches beim Erhitzen in der bekannten Form von wolligen Krystallen sublimirt. Das Mellon ist hiernach durch Jod aus seinen Verbindungen nicht abscheidbar, hingegen treibt es aus Jodkalium das Jod vollständig aus. Ein Gemenge von trocknem Jodkalium mit Mellon schmilzt unter heftiger Entwicklung von Joddampf zu Mel-

Digitized by Google

lonkalium zusammen, Leitet man durch eine Auflösung von Mellonkalium Chlorgas, so entsteht ein weisser, schleimiger Niederschlag, der beim Waschen nicht chlorfrei erhalten werden kann, er löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe unter Gasentwicklung. Beim Schmelzen des Mellons mit Kalihydrat erhält man Ammoniak und cyansaures Kali. Die Bildung dieses Salzes erklärt sich leicht, wenn man beachtet, dass das Mellon seinen Elementen nach angesehen werden kann als Cyanstickstoff. Addiren wir zu dieser Formel die Elemente von 3 At. Wasser, so erhalten wir Ammoniak und Cyansäure.

Zu allen diesen Versuchen lässt sich mit denselben Erfolgen das Mellon benutzen, was beim Erhitzen und Glühen des sogenannten Schwefelcyans zurückbleibt; bei Einwirkung von wasserfreiem Chlorgas auf ein trocknes Gemenge von Kochsalz mit Schwefelcyankalium in gelinder Wärme, erhält man nach dem Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser, eine dem Volumen nach beträchtliche Menge einer hellgelben, blättrigen, leichten, nach dem Glühen chlor- und schwefelfreien Substanz, welche sich in allen Eigenschaften wie Mellon verhält.

Zieht man die Bildung und Zusammensetzung des Mellons in Betracht, so scheint es nicht unwahrscheinlich zu sein, dass unter gewissen Umständen das Cyan selbst unter Abscheidung von Kohle in Mellon übergehen kann; das sogenannte Paracyan könnte leicht ein blosses Gemenge von Kohle mit Mellon, oder ein Kohlenstoffmellon sein. Die Beobachtung Browns, dass beim Glühen das Paracyan allen Stickstoff verliert und eine reine Kohle hinterlässt, könnte leicht darauf beruhen, dass das Mellon als Stickgas und Cyangas sich verflüchtigt, während die feuerbeständige Kohle zurückbleibt.

In einer starken Rothglühhitze zersetzt sich das nach Thaulow aus dem Cyansilber dargestellte Paracyansilber, man erhält sein mehr als hundertfaches Volum Cyangas und Stickgas, wiewohl nicht in dem relativen Verhältniss, welches durch Mellon unter diesen Umständen geliefert worden wäre. Die beiden ersten Röhren enthielten Stickgas und Cyangas im Verhältniss von 1 : 8, fünf andere wie 1 : 5, 1 : 4, 1 : 8. Mellon würde Stickgas und Cyangas im Verhältniss von 1 : 3 geliefert haben. Da das Paracyansilber Halbcyansilber enthalten konnte, so ist es denkbar, dass durch Cyanentwicklung aus diesem das Verhältniss an Cyan vergrössert wurde. Jedenfalls verdient dieser Gegenstand eine nähere Erörterung, und die Thatsache, dass Paracyan in der Silberverbindung in der Rothglühhitze wieder in Cyangas übergeht, und dass ein Theil davon sich in Stickgas und Kohle zerlegt, bleibt stets von Interesse. Das Cyansilber oder Paracyansilber für sich, würde unter diesen Umständen kein Stickgas geliefert haben. Das bei dem Uebergange des Cyansilbers in Paracyansilber sich entwickelnde Gas, welches Thaulow für verschieden hält von gewöhnlichem Cyangas, zeigte keine Eigenschaft, die diese Meinung begründen könnte. Kalium verbrennt darin zu gewöhnlichem Cyankalium.

Das cyansaure Silberoxyd zeigt beim Erhitzen in völlig trocknem Zustande eine ganz ähnliche Feuererscheinung, wie das Cyansil-

ber, es entwickelt sich mit Heftigkeit eine Menge Gas, und wenn, wie es wahrscheinlich ist, die Zersetzung desselben in einer ähnlichen Weise vor sich geht, wie die der correspondirenden Schwefelverbindung, so müsste man Stickgas und kohlensaures Gas im Verhältniss von 1 : 3 und im Rückstande Mellonsilber erhalten. Auch hierüber wurden einige Versuche angestellt. Für sich erhitzt, liefert das cyansaure Silberoxyd ein Gasgemenge, welches als Mittel in den sechs letzten Röhren auf 10 Vol. Stickgas 22 Vol. kohlensaures Gas enthielt; das Cyan für sich würde auf 10 Vol. Stickgas 20 Vol. Kohlensäure geliefert haben; es war demnach offenbar eine gewisse Menge Stickgas im Rückstande geblieben; beim Verbrennen dieses Rückstandes mit Kupferoxyd, wurde in den letzten neun Röhren des erhaltenen Gasgemenges auf 100 Vol. Stickgas 137 Vol. Kohlensäure gefunden, Mellonsilber würde unter diesen Umständen 150 Vol. Kohlensäure auf die nämliche Stickstoffmenge geliefert haben.

Mellonwasserstoffsäure. Vermischt man eine siedende Auflösung von Mellonammonium oder Mellonkalium mit Salpeter- oder Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit einige Augenblicke klar, allein nach kurzer Zeit trübt sie sich und verdickt sich bei einiger Concentration zu einem blendendweissen Brei von Mellonwasserstoffsäure, aus einer verdünnten Lösung wird sie durch Mineralsäuren in weissen Flocken gefällt. Die Angabe von L. Gmelin, dass die Mellonwasserstoffsäure durch Essigsäure gefällt werde, bezieht sich auf das rohe, unreine Mellonkalium, und zwar auf die schwefelhaltige Verbindung (vielleicht Schwefelmellonwasserstoffsäure?), welche demselben beigemischt ist und von der es durch häufige Krystallisation befreit wird.

Die Mellonwasserstoffsäure ist im trocknen Zustande weiss, abfärbend wie Kreide, sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in siedendem Wasser löslich; die Auflösung röthet stark Lakmus, sie ist unlöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Sie gehört zu den stärkern Säuren, so dass sie z. B. aus ihren Kalisalzen mehrere organische Säuren austreibt. In essigsaurem Kali löst sie sich in der Wärme mit derselben Leichtigkeit, wie in ätzendem oder kohlensaurem Kali, und diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen von Mellonkalium. Mit Jodkalium trocken gemischt, treibt sie beim Erhitzen Jodwasserstoffsäure und Jod aus.

Für sich erhitzt, zerlegt sie sich anfänglich in Stickgas u. Blausäure, sie wird später gelb und liefert das an seiner purpurrothen Flamme leicht erkenntliche Cyangas. Auch die dem Anschein nach reinste Mellonwasserstoffsäure hinterlässt, an der Luft geglüht, eine Spur Cyankalium oder cyansaures Kali.

Die bei 100° getrocknete Säure enthält kein Wasser, denn sie giebt beim Verbrennen CO_2 und HO im Verhältniss 100 : 23,44.

Obwohl die Mellonwasserstoffsäure durch Einwirkung von Mineralsäuren in den ersten Augenblicken keine Veränderung zu erleiden scheint, so erfolgt dessen ungeachtet eine vollständige Zersetzung derselben, wenn man sie in der Hitze länger darauf wirken lässt. Setzt man einem dünnen Brei von frisch niedergeschlagener Mellonwasser-

Digitized by Google

stoffsäure Salzsäure oder Salpetersäure zu und erhält die Mischung im Sieden, so löst sich nach Verlauf von 3 bis 4 Stunden alles auf; man erhält eine klare Flüssigkeit, die auch beim Erkalten sich nicht trübt und keine Mellonwasserstoffsäure wieder absetzt. Dampft man die saure Flüssigkeit zur Trockne ab und erhält sie in einer angemessenen Temperatur, bis die freie Salzsäure entfernt ist, so erhält man einen weissen Rückstand, der in Wasser Salmiak abgiebt.

Mellonkalium. Eine in der Wärme gesättigte Lösung krystallisirt bei langsamem Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten, farblosen, unter dem Mikroskope durchsichtigen Nadeln und erstarrt zu einer breiartigen Masse von Krystallen, welche Krystallwasser enthalten. In Alkohol sind sie unlöslich, so zwar, dass eine wässrige Lösung mit Alkohol gemischt, sich augenblicklich trübt und beim ruhigen Stehen Krystalle absetzt. Aus einer siedendheissen Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser krystallisirt das Mellonkalium besonders schön. Das Mellonkalium verwittert an der Luft, die seidenartig aussehenden Nadeln werden weiss und glanzlos. Bei 120° verliert es $^4/_5$ Krystallwasser, nach dem Schmelzen oder bei 150° getrocknet, wird es wasserfrei. Es besitzt einen sehr bittern Geschmack. Es enthält 25,41 p. c. oder 5 At. Krystallwasser.

Das letzte Atom Wasser entweicht aus dem bei 120—150° getrockneten Salz unter schwachem Aufblähen. Das geschmolzene Salz ist dickflüssig, gelblich, es erstarrt nach dem Erkalten zu einer undurchsichtigen, krystallinischen Masse, die sich stark zusammenzieht, so dass sich Höhlungen bilden, welche mit Krystallnadeln ausgefüllt sind.

In verschlossenen Gefässen über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, entwickelt das Mellonkalium Stickgas und Cyangas, es bleibt Cyankalium. An der Luft geschmolzen, oxydirt sich das Mellonkalium mit der grössten Leichtigkeit; es entstehen vorzüglich zwei Producte, wovon das eine cyansaures Kali, das andere ein weit schwerer lösliches Kalisalz ist. Platingefässe werden durch schmelzendes Mellonkalium sehr stark angegriffen.

Mellonnatrium erhält man am besten durch Behandlung von Mellonbaryum mit kohlensaurem Natron; es krystallisirt in wasserhaltigen, weissen, seidenartig glänzenden Nadeln, welche unlöslich in Akhohol, ziemlich löslich in Wasser sind.

Mellonammonium. Durch wechselseitige Zersetzung von Mellonbarium mit kohlensaurem Ammoniak, erhält man dieses Salz sehr rein; es ist in seiner äusseren Beschaffenheit nicht zu unterscheiden von dem Mellonkalium, enthält Krystallwasser, was in erhöhter Temperatur entweicht. Das trockene Salz einem höheren Hitzgrade ausgesetzt, verliert Ammoniak, der Rückstand wird gelb und liefert ähnliche Producte, wie die Mellonwasserstoffsäure; es ist in Alkohol unlöslich.

Mellonbarium. Beim Zusatz von Mellonkalium zu Chlorbariumlösung erhält man einen dicken, weissen Niederschlag, der sich in vielem siedenden Waser vollkommen löst. Beim Erkalten der ge-

sättigten Lösung krystallisirt Mellonbarium in durchsichtigen, kurzen Nadeln, welche 6 Aeq. Wasser enthalten, wovon 5 Aeq. (20,87 p. c.) bei 130° entweichen.

Mellonstrontium. Wird wie das Mellonbarium erhalten, unterscheidet sich von diesem nur durch seine grössere Löslichkeit in Wasser. Eine siedend gesättigte Auflösung erstarrt zu einem Brei von feinen Nadeln.

Melloncalcium. Durch wechselseitige Zersetzung von Mellonkalium mit Chlorcalcium enthält man einen dicken, weissen Niederschlag, der in der Wärme noch löslicher ist als Mellonstrontium und eben so leicht krystallisirt. Die Krystalle enthalten 4 Aeq. Wasser, wovon 3 Atome 18,05 p. c. bei 120° entweichen.

Mellonmagnesium. Diese Verbindung ist noch löslicher als das Kalksalz. Eine Auflösung von Bittersalz lässt sich mit Mellonkaliumlösung mischen, ohne dass sogleich ein Niederschlag entsteht, erst bei längerem Stehen scheidet sich Mellonmagnesium in feinen weissen, verfilzten Nadeln ab.

Bemerkenswerth für die vier vorhergehenden Salze ist ihre Unlöslichkeit in salzhaltigen Flüssigkeiten, sie sind viel leichter löslich in reinem Wasser, als wie in Wasser, welches ein Baryt-, Strontian-, Kalk- oder Bittererdesalz enthält. Besonders auffallend zeigt sich diess, wenn eine kaltgesättigte Auflösung eines dieser Salze in reinem Wasser, das Barytsalz z. B. mit Chlorbariumlösung, das Strontiansalz mit Chlorstrontiumlösung etc. versetzt wird; augenblicklich entsteht alsdann ein krystallinischer sehr häufiger Niederschlag von Mellonbarium, Mellonstrontium etc.

Mellonkupfer erhält man aus Kupfervitriol und Mellonkalium in Gestalt eines schön papageigrünen Niederschlags, der in siedendem Wasser nur wenig löslich ist. 100 Gewichtstheile des in gelinder Wärme (bei 35°) getrockneten Salzes, liefern beim Verbrennen mit Kupferoxyd 23,94 p. c. Wasser; das Salz enthält mithin im Ganzen 5 Atome Wasser, welche 22,23 p. c. entsprechen. Beim Erhitzen auf 120° verliert es $^4/_5$ seines Wassergehaltes, indem er schwarz wird.

Schwefelsaures Manganoxyd wird durch Mellonkalium weiss gelatinös, Kupferchlorür hochgelb, Kobaltsalze pfirsichblüthroth, Eisenoxydsalze dunkelgelb, Eisenoxydulsalze weiss mit einem Stich ins Grünliche, Chromoxydsalze grün, Brechweinstein weiss gefällt; die Niederschläge sind schwer in Wasser löslich.

Mellonsilber stellt einen weissen gelatinösen Niederschlag dar, der bei 120° wasserfrei ist. (*Annal. der Chem. u. Pharm. L. p.* 337—363.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Vertheilung der unorganischen Bestandtheile in den Pflanzen. A. Vogel j. glaubt sich durch einige Versuche zu dem Schlusse berechtigt, dass die in Wasser löslichen Salze sich in Stamm,

Digitized by Google

Blättern und Frucht wie 1 : 2 : 8 verhalten; die phosphorsauren Salze sich von Stamm bis zur Frucht auf das Vierfache vermehren, die kohlensauren dagegen sich fast um die Hälfte vermindern. Die Asche von *Pyrus spectabilis* enthielt nämlich:

	Stamm.	Blätter.	Früchte.
Kohlensaure Alkalien u. Chlornatrium	4,6	6,8	19
Phosphorsäure u. schwefels. Alkalien			14,1
Kohlensauren Kalk	82,2	72,9	37
Kohlensaure Magnesia	4,9	9,76	5,52
Phosphorsauren Kalk und Magnesia	8,8	10,5	18,6
Kieselerde	—	—	3,7

Bei *Sambucus nigra* enthält die Asche des Stamms 10,5, die der Blätter 13,6, die der Früchte 20,3 p. c. Phosphorsäure. (*Annal. der Ch. u. Pharm. LI. p.* 139—143.)

Analyse der Lüneburger Salzsoole. Nach Hinüber enthielt diese Soole in 1000 Theilen 246,648 Chlornatrium, 3,406 schwefels. Kalk, 2,455 schwefels. Magnesia, 1,271 Chlormagnesium, 0,381 schwefels. Kalk, 0,072 kohlens. Kalk, 0,015 kohlens. Eisenoxydul, 0,029 Kieselerde und Spuren von kohlens. Magnesia, Brom, Bitume. (*Annal. d. Ch. u. Pharm. LI. p.* 62.)

Reduction des Eisenoxyds durch Pflanzenstoffe. Nach Sternhouse wird ein Lösung von schwefels. Eisenoxyd von hineingetauchtem Gras, Heu, Holzspänen, Torf, Holzkohle schon in der Kälte theilweise zu Oxydulsalz reducirt, von Zucker, Stärke, Gummi, Weingeist, Terpenthinöl und Papierschnitzeln in der Siedhitze. (*Annal. d. Ch. u. Pharm. LI. p.* 284.)

Liebig contra Berzelius. Wir haben vor einiger Zeit die Meinung mitgetheilt, welche Berzelius über Liebig's chemisch-physiologische Arbeiten ausgesprochen hat — dabei aber alle rein persönliche Bemerkungen u. s. w. weggelassen. Gerade diese allerdings ungerechten Bemerkungen haben Liebig zu einer sehr ausführlichen Entgegnung veranlasst, die über das gegenseitige Verhältniss beider Chemiker sowohl, als auch besonders über die von Liebig bei seinen Forschungen festgehaltenen Ansichten und Grundsätze interessanten und belehrenden Aufschluss giebt. Leider ist die Abhandlung ihrer Natur nach kaum eines Auszugs fähig, und wir müssen uns daher mit dieser Verweisung auf das Original begnügen. (*Annal. der Ch. u. Pharm. L. p.* 295—335.)

Phosphorkupfer. Kocht man nach Casoria Wasser und Phosphor in einem Glaskolben und leitet die Dämpfe in eine Lösung eines Kupferoxydsalzes, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag = $Cu_2 P$ ab, welcher bei Ausschluss der Luft zu einer rothgelben, metallisch glänzenden Kugel geschmolzen werden kann. Dieselbe Verbindung entsteht in geringer Menge, wenn man die Lösungen der Kupfersalze in Alkohol oder Aether mis Phosphor kocht. Nur schwefelsaures Kupferoxyd giebt in beiden Fällen kein Phosphorkupfer, sondern reines Kupfer (*Jahresber. XXIV. p.* 144.)

Millon's Chlorsäuren. Berzelius nennt die Unterchlorsäure Millon's chlorsaure chlorige Säure und schreibt sie $Cl O_3 + Cl O_3$; die Chlorchlorsäure nennt er zweifach chlorsaure chlorige Säure und

Digitized by Google

schreibt sie 2 Cl O_5 + Cl O_3; die Chlorüberchlorsäure wird endlich zur zweifach überchlorsauren chlorigen Säure = 2 Cl O_7 + 17 O_3. (*Jahresbericht XXIV. p. 62—68.*)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Bei **K. F. Köhler** in **Leipzig** ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Anleitung zum Studium
der
Botanik
enthaltend
die Organographie, Physiologie, Methodologie, Pflanzengeographie, eine Uebersicht der fossilen Gewächse, der pharmaceutischen Botanik und der Geschichte der Botanik,
nach dem Französischen
von ***Alph. de Candolle***
neu bearbeitet von
Staatsrath Prof. Dr. ***Alex. von Bunge***
in Dorpat.

2te stark vermehrte Auflage, mit 8 Tafeln Abbildungen.
52 Bogen. 3½ Thlr.

Diess reichhaltige und für das Studium, so wie zum Selbstunterricht sehr praktisch abgefasste Werk erfreute sich allgemein einer so günstigen Aufnahme, dass nach wenig Jahren eine neue Auflage nöthig wurde, die der Herr Herausgeber mit vielen schätzbaren Verbesserungen und Zusätzen in Folge gemachter neuer Entdeckungen vermehrte.

Im Verlage der Unterzeichneten ist so eben erschienen:

Lehrbuch der Chemie. Zum Theil auf Grundlage von Dr. Thomas Graham's *Elements of Chemistry*, bearbeitet vom **Prof. Dr. Fr. Jul. Otto.** Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. geh. Fein Velinpapier. Preis à Lieferung 15 Ngr. (12 Ggr.)

Die neue Auflage des Graham-Otto'schen Lehrbuches der Chemie wird, wie die erste, in Doppellieferungen von 12 Bogen erscheinen. Der Prospectus ist durch jede Buchhandlung zu beziehen.

Braunschweig, am 15. Septbr. 1844.

Friedrich Vieweg u. Sohn.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches

Central Blatt.

13. Novbr. 1844. № 49.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür, von M. Peyrone. — Verhalten der schwefligen Säure zu Metallen, besonders zu Eisen, nach Koene. — Ueber die Aschenbestandtheile der Vegetabilien, von Fresenius u. Will; nebst Analysen von Bichon, Polecк, Leuchtweiss, Kleinschmidt, Buch und Levi. (Schluss.) — Ueber die Beutelmaschine für Pharmaceuten, von E. Gressler.

KL. MITTH. Analyse der Fischgrätenasche. — Natur der Knallsäure. — Neue Platinverbindungen.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür, von M. Peyrone.

Die frühern Untersuchungen von Gros sind im Centralbl. 1838. S. 819, die von Reiset 1841. S. 804 mitgetheilt. Aus der Arbeit der Verf. geht hervor, dass als unmittelbares Product der Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür nur ein gelber Körper = Pt Cl NH_3 auftritt — welcher also dem grünen Salze von Magnus isomer ist. Durch Aufnahme von Ammoniak kann dieser gelbe Körper in einen weissen übergehen, der = Pt Cl N_2 H_6 ist; aus diesem kann dann durch Aufnahme von Pt Cl das Magnus'sche Salz entstehen, welches also die doppelte Zahl von Aequivalenten wie der gelbe Körper enthalten und = Pt Cl N_2 H_6 + Pt Cl sein würde, woraus offenbar durch Aufnahme von N_2 H_6 sich wieder die Zusammensezzung des weissen ergiebt. Die Verbindung Pt Cl N_2 H_6 ist isomer mit dem Reiset'schen Körper, und aus ihr lassen sich leicht die Salze der nicht isolirbaren Platinbasis Pt N_2 H_6 O darstellen. Es erscheinen hiernach die beschriebenen Körper als Chlorür, Doppelchlorür u. Sauerstoffsalze des Radikals, Pt N_2 H_6, von dem der Verf. auch das Amalgam erhalten zu haben glaubt. Diese Ansicht stimmt ganz mit der von Berzelius (Centralbl. 1841. S. 804) geäusserten überein.

Gelbe Substanz Pt Cl NH_3. Man stellt sich zuerst Platinchlorür dar, indem man in Platinchloridlösung schweflige Säure leitet, bis sie farblos geworden ist, dann durch Zusatz von kohl-

Digitized by Google

rem Natron das schwefligs. Platinoxydul-Natron von Litton u. Schneidermann erzeugt und dieses mit Salzsäure behandelt. Das Kochsalz, was hier dabei bleibt, ist ohne allen Einfluss. Die so erhaltene Lösung giebt mit grossem Ammoniaküberschuss in der Kälte einen Niederschlag. Dieser wird mit Salzsäure zum Sieden erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten lässt das Filtrat ein gelbes krystallinisches Pulver fallen, welches man durch Auswaschen und mehrmaliges Wiederauflösen reinigen kann (1).

Oder man erhitzt Platinchlorid auf 250°, löst den Rückstand in Salzsäure, neutralisirt mit kohlensaurem Ammoniak, erhitzt zum Sieden und setzt kohlensaures Ammoniak in grossem Ueberschuss zu. Die rothe Flüssigkeit wird allmälig strohgelb und setzt einen schmutziggelben Niederschlag ab, worauf man Alles auf ein Filter wirft. Aus dem Filtrat scheidet sich bei Berührung mit den kalten Wänden der gelbe Körper ab, von dem die Flüssigkeit, in der er sich sonst wieder löst, gleich abzugiessen ist. Man löst die gelbe Substanz in siedendem Wasser wieder auf, filtrirt und lässt sie nochmals krystallisiren (2).

Man erhält endlich den gelben Körper auch, wenn man die folgende weisse Verbindung bis 240° erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, dann in kochendem Wasser löst und erkalten lässt (3); auch wenn man die weisse Verbindung bei Gegenwart vieler Salzsäure zur Trockne verdampft (4).

Der gelbe Körper ist in Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure zwar schwer, aber vollständig löslich. Für sich lässt er sich bis 270° erhitzen, dann zersetzt er sich unter Bildung von viel Salmiak und Salzsäure. Er löst sich in kohlensauren Alkalien und giebt sein Chlor an Silbersalze ab. In Ammoniak löst er sich bei Siedhitze auf und geht dabei in die folgende Verbindung über. Durch Einwirkung von Salpetersäure geht er ohne Abscheidung von Platin in zwei Körper über, von denen der eine leichtlösliche (in Alkohol schwerer lösliche) citrongelbe Octaëder mit 51,23—50,51 Platin darstellt, der andere nicht krysallisirbar, in Wasser, Alkohol und Aether ausserordentlich löslich ist, und mit den Chloriden des Eisens, Quecksilbers und Platins krystallisirbare Verbindungen bildet.

Die Analysen, wobei C und H durch chroms. Blei, Platin als Glührückstand bestimmt wurden, und wobei, um die Bildung einer in solchen Fällen leicht entstehenden, in Salpetersäure löslichen und durch salpeters. Silber fällbaren Platinverbindung zu vermeiden, behufs der Chlorbestimmung der Körper, in ein Glasröhrchen eingeschlossen, durch eine Schicht zerstossenen Glases von Kalke getrennt wurde, gaben folgende Resultate:

	1.	2.	3.	3.				
Pt	64,94	65,17	65,11	64,96	1	=	1233,16	65,23
Cl		23,32			1	=	442,65	23,42
N	8,00				1	=	177,06	9,37
H	2,20	2,17	2,10	2,20	3	=	37,50	1,98
							1890,47	100,00.

Digitized by Google

Der weisse Körper, Pt Cl N_2 H_6, das Chlorür der Platinbase, ist in der Mutterlauge des gelben Salzes enthalten und krystallisirt sehr leicht; am vollständigsten erhält man ihn, wenn man ihn durch Weingeist fällt, den Niederschlag mit Weingeist auswäscht und aus Wasser umkrystallisirt. Diese ersten Krystalle enthalten, trotz ihrer völligen Durchsichtigkeit, doch noch Reste einer gelben Substanz, von der sie sehr schwer zu reinigen sind. Löst man sie in kaltem Wasser auf, verdampft die Lösung im Wasserbade, bis sich Nadeln am Rande zu bilden anfangen und lässt dann erkalten, so schiessen schnell die schönsten farblosen Nadeln an, welche man nun zwischen Fliesspapier auspresst und bei 100° trocknet. Die Krystalle sind vierseitig prismatisch, farblos und wasserhell, neutral, von rein salzigem Geschmack, in absolutem Alkohol gar nicht, in Weingeist etwas, in Wasser besser löslich. Das Pulver ist schneeweiss. Mit kohlensauren Alkalien zersetzt sich der Körper leicht in Chlormetall und das Salz Pt N_2 H_6 O, CO_2. Mit Platinchlorür giebt er augenblicklich das Salz von Magnus, indem er Pt Cl aufnimmt, in grosser Schönheit. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure giebt er chlorfreie Salze der Basis Pt O_2 H_6 O. Mit Kaliumamalgam zerlegt er sich in Chlorkalium und ein schwarzes Pulver, welches Quecksilber, Platin und viel Ammoniak enthält, vielleicht = Pt N_2 H_6 Hg. Für sich bis 220° erhitzt beginnt er unter Ammoniakentwicklung in den gelben Körper überzugeben. Auch beim Abdampfen mit Salzsäureüberschuss. Er besteht aus:

Pt	58,18	58,52	1	=	1233,26	58 58
N			2	=	354,06	16,83
H	3,83	3,79	6	=	75,00	3,56
Cl	58,18	58,52	1	=	442,65	21,03
					2104,97	100,00.

Der Reiset'sche Körper hat dieselbe Zusammensetzung, er entsteht aber aus dem **grünen Salze** von Magnus. Man erhält dieses grüne Salz am leichtesten, wenn man der Mutterlauge, aus welcher das weisse Chlorür abgeschieden ist, eine neue Menge Platinchlorür zusetzt. Es bildet die schönsten Nadeln. Aus diesen erhält man den Reiset'schen Körper, wenn man sie unter Erwärmung längere Zeit der Einwirkung immer erneuten Ammoniaks aussetzt, bis sich alles gelöst hat. Die Lösung giebt beim Abdampfen einen in Wasser löslichen Rückstand, der in durchsichtigen, selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren noch gelben Nadeln anschiesst. Derselbe enthält 58,27—58,31 Pt, 3,85—3,99 H, 20,99 Cl. Er ist etwas weniger löslich als das weisse Chlorür. Die daraus erhaltnen Salze sind stets gelblich gefärbt.

Schwefelsaures Salz, Pt N_2 H_6 O, SO_3. Vermischt man die kalte Lösung des weissen Chlorürs mit mässig concentrirter Schwefelsäure, so fallen viele glänzende Schuppen nieder, die aber nicht unzersetzt isolirt werden können; wahrscheinlich ein saures Salz. Löst man sie in heissem Wasser und lässt erkalten, so erhält man regelmässige farblose Quadratoctaëder, die in 50—60 Theilen kochendem

Digitized by Google

Wasser, in kaltem wenig, in Alkohol gar nicht löslich sind und ein weisses Pulver geben. Aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure fallen beim Erkalten die oben erwähnten Schuppen nieder, concentrirt man stärker, so erscheinen blutrothe Nadeln, die sich aber auch nicht isoliren lassen. Bei weiterm Abdampfen zersetzt sich die Masse und wird schwarz. Die Analyse gab (3 und 4 beziehen sich auf das gelbe Salz der Reiset'schen Basis):

	1.	2.	3.	4.				
Pt	54,33	54,42	54,19		1	=	1233,26	54,48
N					2	=	334,06	15,64
H	3,59	3,41	3,80	3,73	6	=	75,00	3,31
O					1	=	100,00	4,43
SO_3	22,33	22,20	22,20	21,95	1	=	501,18	22,14
							2263,50	100,00.

Salpetersaures Salz, $Pt\,N_2\,H_6\,O, NO_5$. Salpetersäure schlägt aus der Lösung des weissen Chlorürs kleine Nadeln nieder, welche, mit Alkohol gewaschen und in kochendem Wasser wieder gelöst, nach gelinder Abdampfung kleine, zarte, biegsame Nadeln geben. Diese sind in 10 Th. kochendem Wassers löslich; in der Hitze verpuffen sie. Mit Alkohol und Salpetersäure gekocht entwickeln sie einen äusserst scharfen Dampf und geben eine in Wasser unlösliche, in Salpetersäuse unter Bildung eines krystallinischen Körpers lösliche, gelblichweisse Substanz mit 46,5 Pt u. 2,9 H. Wird jener *Dampf* in eine verdünnte salpetersaure Lösung des Salzes geleitet, so erhält man einen schön blauen Körper. Das Salz besteht aus:

Pt	50,28	50,38	50,32	50,54	1	=	1233,26	50,55
N			21,68		3	=	531,09	21,77
H	3,26		3,21	3,20	6	=	75,00	3,07
O					6	=	600,00	24,61
							2439,35	100,00.

Auch oxalsaure und andere Salze geben durch doppelte Zerlegung mit dem weissen Chorür Salze.

Platinbase selbst: Behandelt man das schwefels. Salz mit Aetzbaryt, so kann man eine von Schwefelsäure u. Baryt freie Lösung erhalten, welche so kaustisch ist wie Aetzkali, mit Säure sich verbindet, Silbersalze reducirt, an der Luft sehr lebhaft Kohlensäure anzieht. Die Basis ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, krystallisirbar. Die Analyse gab zu grossen Ueberschuss von Kohlensäure, aus dem angegebenen Grunde. (*Ann. d. Ch. u. Ph. LI. p.* 1—29.)

Verhalten der schwefligen Säure zu Metallen, besonders zu Eisen, nach Koene.

Auch der Verf. hat über diesen Gegenstand Versuche angestellt, die zwar im Allgemeinen mit den Resultaten von Fordos u. Gélis übereinstimmen, aber doch in einigen Punkten abweichen. Nach ihm

Digitized by Google

bildet sich zwar schwefligs. u. untersehwefligs. Salz zu gleichen Atomgewichten, aber zuerst bildet sich schwefligs. Salz und Schwefelmetall, und dieses Schwefelmetall wird von freier schwefliger Säure auf die Weise gelöst, dass von 2 At. Schwefelmetall und 3 At. schwefliger Säure 2 At. unterschwefligs. Salz und 1 At. Schwefel entstehen, welches Schwefelatom wiederum mit 1 At. schwefligs. Salze zu 1 Atom unterschwefligs. Salz zusammentritt. Den Beweis für diesen Process findet er darin, dass häufig ein wenig Schwefelmetall sichtbar gebildet wird und übrig bleibt, wenn Zink oder Eisen von der schwefligen Säure aufgelöst werden. Er fand, dass wenn eine blanke Eisenscheibe in eine sehr verdünnte schweflige Säure in einem verschlossenen Gefässe eingesetzt wurde, sich dieselbe mit Schwefeleisen bekleidete, während saures schwefligs. Eisenoxydul gebildet wurde, welches sich während mehrerer Monate nicht mit Eisen sättigte. Die unterschweflige Säure besteht nach seinen Ansichten nicht aus 1 Doppelatom Schwefel und 2 At. Sauerstoff, sondern sie ist eine Schwefelsäure, in welcher 1 At. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Er stellt auch damit zusammenhängende Ansichten über die Zusammensetzung der Trithionsäure und der Tetrathionsäure auf.

Kobne hat sich des Alkohols bedient, um schwefligs. und unterschwefligs. Salz zu scheiden, indem das erstere darin ungelöst zurückbleibt. Er giebt an, dass schwefligs. Eisenoxydul 4 At. Wasser enthält, was 1 At. mehr ist, als Fordos und Gélis gefunden haben, dass unterschwefligs. Eisenoxydul in mit Rissen angefüllten Krystallen erhalten werden kann, und dass diese auf 2 At. Salz 5 At. Krystallwasser enthalten.

Schwefligs. Eisenoxydul giebt nach seinen Versuchen, wenn man es mit Wasser gemengt der Luft aussetzt, ein ocherfarbenes basisches Eisenoxydsalz, welches $Fe_2\ O_2\ SO_2 + 7\ HO$ ist. Dasselbe Salz soll auch erhalten werden, wenn man schweflige Säure mit Eisenoxydhydrat sättigt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet, wo dann schweflige Säure mit dem Wasser weggeht.

Er giebt auch an, dass wenn man eine Lösung von Eisenoxydhydrat in schwefliger Säure mit ein wenig Kali vermischt, ein in Wasser wenig lösliches Doppelsalz niederfällt, welches aus $KO, SO_2 + Fe_2\ O_3, 2\ SO_2$ bestehen soll. (*Jahresber. XXIV. p.* 162—163.)

Ueber die Aschenbestandtheile der Vegetabilien, von Fresenius u. Will; nebst Analysen von Bichon, Poleck, Leuchtweiss, Kleinschmidt, Buch und Levi.

(Schluss.)

Analysen der Tabaksasche. Folgende Tabelle enthält die Bestandtheile der Asche von 10 ungarischen Tabakssorten, sämmtlich auf ungedüngtem Boden gewachsen, welche die Verf. von dem Director der Wiener Tabaksfabrik erhielten. Kohlensäure, Kohle u. Sand sind bereits in Abzug gebracht. Alle Analysen sind von Fresenius u. Will.

Digitized by Google

	Debreczyn.			Banat.	Fünfkirchen.					
					1840.	1841.	in der Zimmerwärme getrockn.	Mehl von Blättern. 1841.	Mehl von Stengeln.	Mehl von Blättern. 1839.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kali	29,08	30,67	27,88	18,20	8,20	19,55	9,68	9,36	10,37	11,21
Natron	2,26	—	—	—	—	0,27	—	—	—	—
Kalk	27,67	24,79	31,16	27,86	42,77	44,49	49,28	49,44	39,53	47,03
Magnesia	7,22	8,57	7,31	15,73	13,93	11,07	14,58	15,59	15,04	12,77
Chlornatrium	0,91	5,95	9,34	11,41	3,22	3,54	4,61	3,20	6,39	2,58
Chlorkalium	—	—	4,90	3,92	8,53	—	4,44	3,27	2,99	2,97
Phosphors. Eisenoxyd	8,78	6,03	6,93	6,80	6,07	4,34	5,19	6,72	7,56	6,30
— Kalk	—	—	—	—	—	5,97	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	6,43	5,60	6,43	10,11	7,96	5,63	6,68	6,14	9,42	5,11
Kieselerde	17,65	18,39	6,59	5,97	9,32	5,14	5,54	6,28	8,34	12,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sauerstoffgehalt d. Basen	16,06	15,47	16,31	16,99	18,78	20,15	21,09	21,50	18,75	20,05
Aschenproc. Blätter	18,9	22,2	24,5	19,8	23,0	21,08	23,28	23,28	22,83	27,36
Aschenproc. Stengel	22,9	24,3	21,53	22,5	19,8					

Digitized by Google

Bei näherer Betrachtung obiger Zusammenstellung der Analysen der Tabaksaschen ersieht man sogleich, dass eine und die nämliche Pflanze, auf demselben Boden gewachsen, auch eine Asche liefert, deren Zusammensetzung, wo nicht ganz gleich, doch nicht sehr von einander abweicht. Diess giebt sich deutlich in der Asche der Debreczynerblätter (I. II. und III.) zu erkennen. Das relative Verhältniss der an Pflanzensäuren gebunden gewesenen alkalischen Basen ist, so wie ihr Sauerstoffgehalt, nahezu gleich. Die Asche der Tabakblätter aus dem Banat (IV.) enthält, bei einem fast gleichen Gehalt an Kalk, nur zwei Drittel oder weniger an Kali, als die Asche der Debreczyner Blätter; die Menge der, eine grössere Sättigungscapacität besitzenden Magnesia ist dagegen um das Doppelte gestiegen. In der Asche der Fünfkirchner Blätter ergiebt sich eine noch bedeutendere Differenz zu erkennen; ihr Kaligehalt beträgt in vier Fällen nur $^1/_3$ von dem der Debreczyner Blätter, an der Stelle des Kalis sehen wir aber den Kalk bis auf nahezu 50 p. c. steigen, während er, bei gleichem Verhältniss an Magnesia, in der Asche der Blätter des Banats und von Debreczyn durchschnittlich nur 27 pr. beträgt.

Es springt in die Augen, dass die erwähnten Verschiedenheiten nur in der Beschaffenheit des Bodens, in seinem wechselnden Gehalt an einer oder der andern dieser alkalischen Basen begründet ist; wir ersehen aber auch daraus deutlich, dass das von Liebig aufgestellte Gesetz der gegenseitigen Vertretung der alkalischen Basen, für die Tabakspflanze auf das schönste bestätigt ist. Der Sauerstoffgehalt dieser Basen, in einem gleichen Gewichte der Asche, nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile, stellt sich zwar in den 10 Tabaksorten nicht so annähernd heraus, als man es von einer genauen Analyse zu erwarten berechtigt wäre, in der Voraussetzung, dass obiges Gesetz unbedingt richtig ist. Diese Ungleichheit in dem Sauerstoffgehalt der Basen, findet indessen bei saftreichen Kräutern leicht ihre Erklärung, theils in dem schon oben angeführten Verhalten der unorganischen Pflanzenbestandtheile beim Einäschern, theils auch in dem nie fehlenden Gehalt der Tabakspflanzen an salpetersauren Salzen, welcher, je nach seiner Grösse, einen verschiedenen Einfluss auf die Quantität derjenigen Basen ausüben muss, welche man in der Asche mit Kohlensäure verbunden vorfindet.

Die Verf. haben übrigens bei dieser Gelegenheit die Angabe von Reimann und Posselt, dass die organische Säure des Tabaks Aepfelsäure sei, völlig bestätigt gefunden. Eine Elementaranalyse der Sorte No. I. ergab 17,94 Asche, 38,47 C, 5,69 H, 3,84 N, 34,06 O.

Samenanalysen. Die Phosphorsäure ist nach der Einäscherung nicht in allen Samen mit einer gleichen Zahl von Aequivalenten fixer Basen verbunden. So enthalten z. B. die Erbsen, bei einem gleichen Sauerstoffgehalt der Basen, nur zwei Drittel der in den Samen des Roggens und Weizens vorhandenen Phosphorsäure. Dieses Verhältniss der Säure zu den Basen bleibt sich für die Samen der nämlichen Pflanze immer gleich, letztere möge nun in Deutschland,

Digitized by Google

in Holland oder in Frankreich, also auf Boden mit sehr verschiedenem Gehalte an alkalischen Basen, gewachsen sein.

Die Auflösungen der Asche der Samen der Leguminosen (Erbsen, Bohnen, Linsen u. s. w.), der Cruciferen (weisser und schwarzer Senf), der Coniferen (*Pinus picea* und *sylvestris*) geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen gelben Niederschlag von dreibasisch phosphorsaurem Silberoxyd; der Niederschlag hat jedoch nicht bei allen diesen Aschen die nämliche gelbe Farbe, bei einigen ist er dunkler, bei andern heller, wie wenn er mit weissem, zweibasisch phosphorsaurem Silberoxyd gemengt wäre.

Die Auflösung der Asche der Samen der Cerealien (Weizen, Roggen, Hirse, auch die des Buchweizens, Hanfs und Leins) wird von salpetersaurem Silberoxyd rein weiss gefällt. Der Sauerstoff der Basen steht in diesen Aschen zum Sauerstoff der Phosphorsäure im Verhältniss wie in den zweibasisch phosphorsauren Salzen.

Allgemein ausgedrückt, kann man sagen: die Leguminosen, die Cruciferen, die Coniferen häufen in ihren Samen dreibasisch phosphorsaure Salze an, die Cerealien, der Hanf und Lein nehmen die nämlichen Salze dagegen nur in zweibasisch phosphorsaurem Zustande auf. Eine gewisse Classe von andern Samen (wie die der Eiche, Buche, Kastanie, Rosskastanie u. s. w.) enthalten, neben den phosphorsauren auch noch pflanzensaure Salze, weshalb sie eine mit Säuren aufbrausende Asche liefern.

Der Sauerstoffgehalt der Basen, welche man mit der Phosphorsäure verbunden sich denken kann, ist, wie sich aus der nachstehenden Zusammenstellung der (theils älteren, theils neuen *) Analysen von Samenaschen ergiebt, der Zahl 12 (in 100 Theilen der Asche) fast durchgängig sehr nahe **. Der Phosphorsäuregehalt der Asche der Erbsen beträgt durchschnittlich 34 p. c., der Phosphorsäuregehalt der Cerealien dagegen 48 bis 50 p. c. — Das Gesetz der gegenseitigen Vertretung der unorganischen Basen ist darnach auch für die Samen erwiesen.

---

* Diese sind mit * bezeichnet.

** Bei der Berechnung des Sauerstoffgehaltes wurde der dem Schwefelsäuregehalt entsprehende Kalk und das dem Chlor entsprechende Natrium zuerst von diesen Basen abgezogen; bei den an Kieselerde reichen Samenaschen (Hafer, Gerste, Hirse) wurde diese zuerst abgezogen und in dem auf 100 berechneten Rest der Sauerstoffgehalt der Basen ausgemittelt.

Digitized by Google

I. Analysen von Samenaschen mit dreibasisch phosphorsauren (manche wohl auch gemengt mit zweibasisch phosphorsauren) Salzen.

	Erbsen.				Linsen.
	*Will u. Fresenius. (Giessen.)	*Bichon. (Holland.)	Thon. (Kurhessen.)	Boussingault. (Elsass.)	*Levi. (Worms.)
Kali	39,51	34,19	35,20	36,31	34,31
Natron	3,98	12,86	10,32	2,56	13,30
Kalk	5,91	2,46	2,70	10,39	6,24
Magnesia	6,43	8,60	6,91	12,24	2,44
Eisenoxyd	1,05	0,96	1,94	—	1,98
Phosphorsäure	34,50	34,57	34,01	31,00	35,82
Schwefelsäure	4,91	3,56	4,28	4,84	—
Chlor	—	0,31	—	1,13	4,56
Chlornatrium	3,71	—	2,56	—	—
Kieselerde	—	0,25	0,29	1,54	1,31
Sauerstoffgehalt der Basen	11,18	12,23	11,44	13,51	—

	Saubohnen (*Vicia faba*).			Bohnen (*Phaseolus vulg.*).		
	*Bichon. (Holland.)	Boussing. (Elsass.)	Büchnrr. (Giessen.)	Thon*. (Kurh.)	Boussing. (Elsass.)	*Levi. (Giessen.)
Kali	20,82	47,14	32,71	21,71	51,36	38,89
Natron	19,06	—	12,75	21,07	—	11,78
Kalk	7,26	5,33	4,72	5,38	6,07	5,90
Magnesia	8,87	8,98	6,13	7,35	12,03	9,03
Eisenoxyd	1,03	—	0,66	0,34	—	0,11
Phosphors.	37,94	35,67	39,11	35,33	28,53	31,34
Schwefels.	1,34	1,66	—	2,28	1,36	2,47
Chlor	1,48	0,71	—	3,32 **	0,10	0,33
Kieselerde	2,46	0,51	0,47	1,48	1,05	0,44
Sauerstoffgehalt d. Basen	13,56	12,42	12,69	13,04	14,73	—

* Kleine Feldbohnen.

** Chlornatrium.

Digitized by

	Pinus Picea.	*Pin. sylvest.*	*Brassica Napus.*	Wicken.
	*Polecк.	*Polecк.	*Müller.	*Levi.
Kali	21,75	22,37	21,34	30,57
Natron	6,76	1,26	5,26	10,91
Kalk	1,54	1,86	14,63	4,79
Magnesia	16,79	15,09	11,96	8,49
Eisenoxyd	1,31	3,01	2,84	0,75
Phosphorsäure	39,65	45,95	41,68	38,05
Chlornatrium	0,57	—	—	1,21 *
Kieselerde	11,71	10,44	1,52	2,01
Schwefelsäure	—	—	0,77	4,10
Sauerstoffgehalt der Basen	14,60	12,94	14,17	—

II. Analysen von Samenaschen mit zweibasisch phosphorsauren Salzen.

Weizen.

	*Will u. Fresenius. (Giessen.) rother W.	weisser W.	*Bichon. (Holland.)	Thon. (Solz in K.)	Boussing. (Bechelbr.)
Kali	21,87	33,84	6,43	24,17	30,12
Natron	15,75	—	27,79	10,34	—
Kalk	1,93	3,09	3,91	3,01	3,00
Magnesia	9,60	13,54	12,98	13,57	16,26
Eisenoxyd	1,36	0,31	0,50	0,52	—
Phosphorsäure	49,32	49,21	46,14	45,53	48,30
Schwefelsäure	0,17	—	0,27	—	1,01
Kieselerde	—	—	0,42	1,91	1,31
Sauerstoffgehalt der Basen	12,35	11,92	14,20	12,98	11,84

	Roggen.		Buchweizen.	Mais.
	*Will u. Fresenius. (Giessen.)	*Bichon. (Cleve.)	*Bichon. (Cleve.)	Letellier. (Bechelbronn.)
Kali	32,76	11,43	8,74	30,8**
Natron	4,45	18,89	20,10	
Kalk	2,92	7,05	6,66	1,3
Magnesia	10,13	10,57	10,38	17,0
Eisenoxyd	0,82	1,90	1,05	—
Phosphorsäure	47,29	51,81	50,07	50,1
Schwefelsäure	1,46	0,51	2,16	—
Kieselerde	0,17	0,69	0,69	0,8
Sauerstoffgehalt der Basen	11,97	12,30	11,96	—

* Chlor.

** Und Verlust.

Digitized by Google

	Gerste.	Hafer.	Hirse.	Hanfamen.	Leinsamen.
	*Bichon.	Boussing.	*Polecк.	*Leuchtweiss.	
Kali	3,91	12,9	9,58	21,67	25,85
Natron	16,79	—	1,31	0,66	0,71
Kalk	3,36	3,7	0,61	26,63	25,27
Magnesia	10,05	7,7	7,66	1,00	0,22
Eisenoxyd	1,93	1,3	0,63	0,77	3,67
Phosphorsäure	40,63	14,9	18,19	34,72	40,11
Schwefelsäure	0,26	1,0	—	—	—
Schwefels. Kalk	—	—	0,60	0,18	1,70
Chlor	—	0,5	—	—	—
Chlornatrium	—	—	1,43	0,09	1,55
Kieselerde	21,99	53,3	59,63	14,04	0,92
Kohle u. s. w.	—	4,7	—	—	—
Sauerstoff der Basen	11,70	14,95	—	13,88	12,76

III. Samenaschen mit phosphorsauren und kohlensauren Salzen.

Kaffee. Levi.		Eicheln*. *Kleinschmidt.	
Kali	50,94	Kali	64,64
Natron	14,76	Kalk	4,89
Kalk	4,33	Magnesia	5,57
Magnesia	10,90	Chlornatrium	0,98
Eisenoxyd	0,66	Phosphorsaures Eisenoxyd	2,61
Phosphorsäure	13,59	Schwefelsaurer Kalk	4,73
Chlor	1,22	Phosphorsäure	15,62
Kieselerde	3,58	Kieselerde	0,96

Früchte des Rosskastanien.
de Saussure.

Kohlensaures Kali	51
Phosphorsaures Kali	28
Chlorkalium und schwefelsaures Kali	3
Phosphorsaure Erden	12
Kieselerde	0,5
Metalloxde	0,25
Verlust	5,25.

Die Verschiedenheit des stickstoffhaltigen Bestandtheils der Leguminosen, des Pflanzencaseïns, von dem stickstoffhaltigen Bestandtheil der Cerealien, dem Pflanzenfibrin, in seinem Verhalten gegen Lösungsmit-

* Nach Abzug der gefundenen 14.26 p. c. Kohlensäure.

tel, steht offenbar mit dem grössern Gehalt des Samen der Leguminosen an alkalischen Basen (im Vergleich zur Menge der Phosphorsäure) in der nächsten Beziehung. Dieser Mehrgehalt an Basen bedingt die Löslichkeit des Legumins in Wasser, während das Pflanzenfibrin darin unlöslich ist. Es ist sonach Grund zu der Annahme vorhanden, dass auch in den Leguminosen die phosphors. Salze im zweibasischen Zustande zugegen sind, wie in den Samen der Cerealien; das dritte Atom der Basis wäre sodann mit dem Pflanzencaseïn verbunden und erst durch die Einäscherung würde das dreifach phosphorsaure Salz sich bilden.

Bemerkenswerth ist der constant höhere Gehalt an Schwefelsäure (3,5—4,9 p. c.) in der Asche der Erbsen, im Vergleich zu dem der übrigen Samen, der in der Asche der Bohnen 2 p. c., in der Asche des Weizens und Roggens kaum 0,5 p. c. übersteigt, und noch öfter ganz fehlt. Es ist wahrscheinlich, dass auch hiervon der geringere Phosphorgehalt die Ursache ist, indem der Schwefel der stickstoffhaltigen Bestandtheile bei dem Einäschern von den alkalischen Basen leichter als Schwefelsäure zurückgehalten werden kann. Lässt man die frischbereiteten Samenaschen, mit dreibasisch phosphorsauren Salzen, an der Luft liegen, so nehmen sie Kohlensäure auf. Diess ist wohl der Grund, warum Boussingnault in der Asche der Saubohnen (1 p. c.) und der Bohnen (3,3 p. c.) Kohlensäure gefunden hat.

Analysen einiger andern Aschen:

	Apfelbaumholz.	*Viscum album**.	Tannenholz.	Haferstroh.	Spargel.	Weinreben.	
	Fresenius u. Will.		Levi.	Levi.	Levi.	Levi.	
						Liebfrauen.	Weinsheim.
Kali	19,24	40,71	10,50	12,18	28,07	17,4	25,6
Natron	0,45	—	9,97	14,69	3,96	28,6	2,7
Kalk	63,60	22,37	46,15	7,29	18,04	30,1	41,1
Magnesia	7,46	11,06	13,46	4,58	4,44	9,1	7,5
Eisenoxyd	—	—	3,26	1,41	5,78	4,2	1,5
Phosphorsäure	4,15	19,09	4,49	1,94	13,74	5,0	17,2
Phosphors. Eisenoxyd	2,41	2,11	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	0,93	1,62	3,03	2,15	7,84	2,0	2,8
Kieselerde	1,31	1,87	8,38	54,25	13,69	1,6	—
Chlor	—	—	0,71	1,50	4,40	1,8	0,5
Chlornatrium	0,45	1,17	—	—	—	—	—

* Auf Apfelbaum gewachsen.

Digitized by Google

Holz von:	*Fagus sylvatica.*	*Pinus sylvestris.*	Dergl. abgestorben.	*Pinus Larix.*	Esparsette.
	Böttinger.	Derselbe.	Derselbe.	Derselbe.	Buch.
Kali	15,80	2,79	0,93	15,24	6,75
Natron	2,76	15,99	14,59	7,27	20,33
Kalk	60,35	30,36	33,99	25,85	—
Magnesia	11,28	19,76	20,00	24,50	8,57
Manganoxydoxydul	—	18,17	7,61	13,51	—
Eisenoxyd	—	—	7,73	—	—
Phosphors. Eisenoxyd	1,84	5,10	2,28	6,18	2,87
Phosphors. Kalk	3,99	—	—	—	54,89
Schwefels. Kalk	2,30	3,31	5,05	2,91	3,31
Chlornatrium	0,21	1,48	2,52	0,92	2,18
Kieselerde	0,46	3,04	5,27	3,60	1,10
Sauerstoffgehalt der an Pflanzensäure gebundenen Basen	24,65	20,53	21,16	21,37	—

Einige zugehörige Bodenanalysen. Der Boden, auf welchem der von Bichon analysirte Buchweizen gewachsen war, bestand aus: 5,30 Wasser u. Kohlensäure, 71,78 Kieselerde, 2,13 Kali, 2,08 Natron, 3,13 Eisen, 7,76 Thonerde, 0,97 Magnesia, 1,51 Kalk, 0,85 Phosphorsäure, Spuren von Schwefelsäure, Chlor und Mangan.

Die sogenannte Liebfrauenerde in Worms besteht nach Levi aus 67,9 Kieselerde, 7,25 Eisen- u. Manganoxyd, 8,30 Thonerde, 3,11 Kalk, 1,90 Magnesia, 3,86 Kali, 5,49 Natron. (*Annal. der Ch. u. Pharm. L. p.* 363—426.)

Ueber die Beutelmaschine für Pharmaceuten, v. E. Gressler.

Einige Einwürfe, welche der Anwendung dieser Beutelmaschine gemacht worden sind, veranlassen den Verf. zu einer nähern Beschreibung derselben. Dieselbe besteht a) aus einem circa 16 Zoll hohen, 18½ Zoll langen und 12 Zoll breiten Kasten, b) dem der Länge nach horizontal in dem Kasten schwebenden dreiseitigen Prisma von starkem, seidenen (nicht gewöhnlichem italienischen) Siebflor, mit feinen, egal grossen Oeffnungen. Dieses Florprisma ist circa 16½ Zoll lang, und jedes der drei Felder, aus denen es besteht, 6½ Zoll breit. Das eine dieser Felder ist zur Thür eingerichtet, durch welche die in Arbeit zu nehmende Substanz in dieses prismatische Sieb gethan und wieder herausgenommen werden kann. Mittels Schraubenvorrichtung kann diese Thür festschliessend zugemacht werden. Das Prisma wird mittels einer ausserhalb des Kastens angebrachten Kurbel gedreht, und

Digitized by Google

hierdurch das in ihm befindliche, zum Absieben bestimmte Pulver von einem der drei Felder auf das andere geworfen, während mittels eines ebenfalls aussersalb des Kastens angebrachten eisernen Kammrades und einer Schlagfeder von Stahl das Prisma erschüttert und in horizontaler Richtung vor- und rückwärts bewegt wird. Am Boden des Kastens befinden sich zwei Schubfächer, das eine zu Aufnahme des durch die Poren des Prisma gefallenen feinen Pulvers, das andere zu Aufnahme der Remanenz desselben bestimmt.

Soll mit dem Apparat gearbeitet werden, so wird der Deckel von dem Kasten abgenommen, die Thür des im Kasten liegenden Prisma geöffnet und die zum Absieben bestimmte Substanz in das letztere geschüttet, sodann die Thür desselben verschlossen, der Kasten mit dem Deckel bedeckt, und während sich die linke Hand leicht auf den Deckel stützt, mit der rechten Hand das Prisma mittels der Kurbel (nicht zu schnell) umgedreht. Ist das Absieben auf diese Weise erfolgt, so lässt man eine kurze Zeit den Apparat ruhig stehen, damit das im Kasten etwa schwebende feine Pulver zu Boden fällt, dann wird zuerst das obere Schubfach mit dem abgesiebten feinen Pulver herausgenommen, hiernach das untere Schubfach herausgezogen und in den obern Raum geschoben, in welchem eben zuvor das Schubfach mit dem feinen Pulver war, sodann wird wieder der Deckel vom Kasten genommen, die Thür des Prisma geöffnet und dieses langsam herumgedreht, wobei die in ihm befindliche Remanenz in das für sie bestimmte Schubfach fällt; die Remanenz wird nun zum weitern Verarbeiten in den Mörser gegeben, das Schubfach, worin sie befindlich gewesen, wieder zurück in den ursprünglich für dasselbe bestimmten Raum und das Schubfach zur Aufnahme des feinen Pulvers in den obern Raum geschoben und die Arbeit, wie beschrieben, wiederholt. —

Durch Umdrehen des im Kasten liegenden prismatischen Siebes, nachdem es mit der abzusiebenden Substanz gefüllt ist, wird dieselbe fortwährend von den obern Feldern auf das untere herabgeworfen, auf der Fläche des Prisma ausgebreitet und verhindert, sich zusammenzuballen, wodurch in Verbindung mit der durch das Kammrad und die Schlagfeder hervorgebrachten Erschütterung des Prisma und des Hin- und Zurückstossens desselben in horizontaler Richtung, das Pulver heftig bewegt und umhergestreut wird, ununterbrochen seine Lage wechselt, wiederholt auf allen Seiten, mit allen Poren des Prisma in Berührung kommt, und so die feinsten Pulvertheilchen ungleich schneller, als wie durch das Siebzeug bei Trommelsieben oder die Wände des Beutelzeuchs bei Anwendung der ältern Beutelmethode, durch die Poren des aus feinstes Beutelgaze gefertigten Prisma hindurch gehen. Von wesentlichem Einfluss hierbei ist die Form des Beutelprismas, und hauptsächlich der Umstand, dass es fast ganz aus Siebzeuch besteht, und deshalb das in ihm bewegte, umhergestreute Pulver unten, oben und an den Seiten, auf allen Punkten zugleich, durch die Poren desselben dringt. Dadurch, dass beim Herumdrehen des Prisma das Pulver ununterbrochen von den obern Feldern auf das untere herabgeworfen wird, werden zugleich Fasern und Pulvertheilchen, welche klein genug

Digitized by Google

sind, in die Oeffnungen der Poren zu treten, jedoch auch wieder zu gross, um hindurch zu gehen, verhindert, tiefer in dieselben einzudringen, in ihnen haften zu bleiben und sie zu verstopfen, sie fallen daher grösstentheils von den obern Feldern auf das untere herab und lassen die Poren offen. Dieser Erfolg wird noch befördert durch die mittels Kammrad und Schlagfeder hervorgebrachte Erschütterung des Prisma.

Auf diese Bedingungen, welche ein rasches Durchgehen der feinsten Pulvertheilchen bewirken und zugleich das Verstopfen der Siebporen erschweren, gründet sich das im Verhältniss zu andern Siebapparaten schnelle Arbeiten der Beutelmaschine, während der genaue Verschluss des Kastens, in welchem die Absiebung stattfindet, jedes Verstäuben der Pulvertheilchen, welches ebensowohl unangenehm und schädlich für die damit beschäftigte Person, als nachtheilig durch Verlust an Material werden kann, verhütet.

Dass nun nicht alle Substanzen mit gleicher Schnelligkeit in der Beutelmaschine durchgesiebt werden, und nicht gehörig trockene oder klebrige Substanzen, wie z. B. die Gummiharze bei nicht hinreichendem Kältegrade u. s. w., die überaus feinen Poren im Prisma der Beutelmaschine sogar verstopfen können, kann nicht in Abrede gestellt werden; dagegen steht eben so fest, dass Pulver mancher sehr leichten faserigen, öligen und ähnlichen Substanzen, die schwer abzusieben sind und das Siebzeuch leicht verstopfen, in gewöhnlichen Trommelsieben oder mittels der älteren Beutelmashinen entweder gar nicht, oder nur viel langsamer und schwieriger von derselben Feinheit darzustellen sind, als wie durch Anwendung der Beutelmaschine, und dass auch leichter abzuziehende Gegenstände, z. B. *rad. Rhei*, Salep u. s. w. in ungleich kürzerer Zeit in der Beutelmaschine, als durch Trommelsiebe abgeschlagen werden können.

Um die Beutelmaschine auch zum Absieben minder feiner Pulver und überhaupt von Pulvern jeder Feinheit bis zu den gröbern Pferdepulvern anwenden zu können, wozu sie ebenfalls zweckmässig zu gebrauchen ist, kann sie auch mit Prismen und Rosshaargeweben von allen Feinheitsgraden versehen werden, obschon ihre Bestimmung zunächst diese ist, Pulver in grössern Quantitäten, ganz feine Pulver und Pulver von Substanzen zu liefern, die schwer abzusieben sind. (*Buchn. Rep. XXV. p.* 220—227.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse der Fischgrätenasche. Levi fand darin 52,53 Kalk, 1,19 Magnesia, 1,90 Kali, 2,54 Natron, 2,21 Chlor, 34,09 Phosphorsäure, 3,00 Kohlensäure. (*Annal. der h. u. Ph. L. p.* 426.)

Natur der Knallsäure. Liebig erklärt sich gegen die kürzlich von Berzelius aufgestellte Ansicht, denn durch sein und Gay-Lussac's Analysen sei die Abwesenheit von Wasserstoff ausser Zweifel gestellt, und überdem sei auch die Bildung eines Stickstoffmetalls bei Gegenwart eines starken Ueber-

Digitized by Google

schusses von Salpetersäure nicht wahrscheinlich, ganz abgesehen davon, dass Stickstoffmetalle nach der Formel RN überhaupt noch nicht bekannt sind. Es werde wohl überhaupt kaum möglich sein, die grosse Zersetzbarkeit dieser oder jener Verbindungen aus ihrer Constitution allein zu erklären. (*Annal. der Ch. u. Pharm. L. p.* 429—431.)

Neue Platinverbindungen. Leitet man nach Peyrone durch Platinchlorid schweflige Säure, bis Salmiak nichts mehr niederschlägt, und läst dann in einer verschlossenen Flasche stehen, so bilden sich wenigstens drei chlorfreie Verbindungen. Die erste ist fast unlöslich in Wasser, die zweite krystallisirt in kurzen farblosen, sternförmig vereinigten Nadeln, die dritte ist äusserst löslich, unkrystallisirbar. Mit Salzsäure entwickeln alle drei schweflige Säure und geben neue Chlorüre, von denen die ersten beiden in glänzenden citron- und orangegelben Nadeln anschiessen, das dritte ein gelbes Pulver bildet. (*Annal. der Ch. u. Pharm. LI. p.* 28.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apotheken-Verkauf.

Zum öffentlichen Verkauf der mir zugehörigen, in der lebhaftesten Gegend unter den Lauben zu Marienburg in Westpreussen, unweit Danzig, belegenen privilegirten Apotheke, „zum goldnen Adler", früher dem Herrn H. Maschke gehörig, ist ein Termin auf Montag den 9. December d. Jahres, Vormittags 11 Uhr, in der genannten Apotheke angesetzt, zu welchem cautions- und zahlungsfähige Kauflustige eingeladen werden.

Marienburg, den 1. Novbr. 1844.

Friedr. Heinr. Quandt.

Bei **August Hirschwald** in **Berlin** ist erschienen und in allen Buchandlungen zu haben:

Archiv

für physiologische und pathologische

Chemie und Mikroskopie

in ihrer Anwendung auf die praktische Medicin.

Unter Mitwirkung mehrerer Gelehrten des In- u. Auslandes, als Fortsetzung der von Dr. Franz Simon in Berlin gegründeten Zeitschrift,

herausgegeben und redigirt

von

Dr. Joh. Florian Heller.

Heft 1. Mit 1 Steindrucktafel.

Preis für diesen Jahrgang vor 3 Heften 2 Thlr. Von 1845 an erscheinen jährlich 6 Hefte mit Abbildungen. Preis dann 4 Thlr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

16. Novbr. 1844. № 50.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber Pflanzenschleim und Bassorin, von Dr. C. Schmidt. — Untersuchung des Jalappenharzes, von Dr. G. A. Kayser.

KL. MITTH. Ueber Legumin und Casein in der Futterwicke (*Vicia sativa*), vom Apotheker Cerutti in Camburg. — Ueber Quellsatzsäure und quellsatzsauren Kalk, von Demselben. — Atomgemicht des Broms. — Atomgewicht des Jods. — Versuche mit der Sumbulwurzel, von Kallhofert. — Zerlegung von Chlor- und Jodmetallen durch Salpetersäure. — Einige Versuche über die Arnicablumen, von Versmann. — Feste Kohlensäure u. Stickstoffoxydul. — Zusammensetzung des kohlensauren Eisenoxyduls. — Veränderung des Chlorgases durch Licht. — Achtzehnte Preisfrage der Hagen-Bucholz'schen Stiftung auf das Jahr 1845.

Ueber Pflanzenschleim und Bassorin, von Dr. C. Schmidt.

Mulder, welcher bekannlich die Schleimarten mit dem Pectin identificirt, stellt dieselben unter die Pflanzenstoffe, deren Zusammensetzung sich nicht durch Kohle + Wasser darstellen lässt. Er giebt namentlich viel darauf, dass die Gallerte, welche man durch Kochen von Salep mit Wasser und Kali erhält, durch Zusatz von Chlorcalcium vor dem Kochen noch schöner werde, und schreibt diess der Bildung von pectins. Kalk zu. Setzt man indessen zu kochendem Stärkekleister etwas Chlorcalcium und dann reines Aetzkali, so erhält man auch eine kalkhaltige Gelatine. Der Verf. konnte nie aus frischen oder getrockneten Orchisknollen (die immer auch Stärke enthalten) pectins. Kali oder pectins. Kalk erhalten; die sich in obigem Falle bildende klumpige kalkhaltige Masse giebt bei Uebersättigung mit Salzsäure den ursprünglichen Schleim wieder. Der Verf. findet in der That, dass alle Schleimarten (Bassorin, Cerasin u. s. w.) unter die Gruppe der Stärke und des Gummi $= C_{12} H_{10} O_{10}$ gehören und Uebergänge jener Körper in die Holzfaser bilden; sie sind mit grössern oder kleinern Mengen von Salzen (Kalksalzen, phosphors. Kalk) verbunden, verdienen aber deshalb keine besondern Namen. Bei der Untersuchung selbst hat der Verf. auf Atomgewichtsbestimmungen durch Bleisalze wenig Gewicht gelegt, da auch Pflanzeneiweiss, Kleber, die stets vorhandene Phosphorsäure u. s. w. mit in die Nie-

derschläge eingehen können. Die vom Verf. angestellten Analysen (mit den bei 105 bis 110° getrocknete Substanzen) gaben folgende Resultate:

I. Zellmembrane unlöslich eingemengt.

	A. Ganze Salepknollen.		B. Traganth roh.	C. Traganth rein.	
	I.	II.		I.	II.
C =	45,17	44,96	45,63	45,33	45,10
H =	6,34	6,32	6,00	6,16	6,27
O =	48,49	48,72	48,37	48,51	48,63

II. Zellmembrane mitaufquellend.

	A. Knorpeltang.		B. Quittenschleim.		C. Plantago-schleim.	D. Leinsamenschleim rein.	
	I.	II.	I.	II.		I.	II.
C =	44,70	44,86	45,04	45,30	45,33	44,97	44,77
H =	6,29	6,25	6,15	6,22	6,24	6,26	6,21
O =	49,01	48,89	48,81	48,48	48,43	48,77	49,02

	III. Zelleninhalt rein. Althaeaschleim.		IV. Zellenmembran rein. Saleprückstand.	
	I.	II.	I.	II.
C =	44,88	44,70	47,20	47,28
H =	6,29	6,25	6,10	5,94
O =	48,83	49,05	46,70	46,78

V. Durch Säuren erhaltenes Gummi.

	A. Traganthgummi.		B. Kirschgummi.		C. Salepgummi.	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
C =	44,68	44,57	44,72	44,55	44,68	44,57
H =	6,27	6,22	6,21	6,33	6,27	6,24
O =	49,05	49,21	49,07	49,12	49,05	49,19

C	12	=	915,62	44,72
H	10	=	125,00	6,14
O	10	=	1000,00	49,14
			2040,62	100,00

1) Traganth. Der rohe Traganth wurde ausgelesen, bei 100° getrocknet und mühsam zu feinem Pulver zerrieben, dann bei 100 bis 110° getrocknet und analysirt. Er enthielt 2,76 p. c. Asche, meist Kalksalze und eine Spur Stickstoff. Einige ausgesuchte Stücke wurden nun mit reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergossen, 24 Stunden digerirt, die durchscheinend aufgequollene Masse mit Alkohol u. einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure tüchtig durcheinander geschüttelt, bis das Coagulum, in Klumpen zusammenballend, sich von der alkoholischen, alle Kalksalze enthaltenden Flüssigkeit trennte und mehr und mehr contrahirte, auf ein dichtes leinen Tuch geschüttet und so scharf als möglich, ohne das Coagulum durchzuquetschen.

Digitized by Google

ausgepresst, wieder in Wasser vertheilt, mit einigen Tropfen Säure und Alkohol geschüttelt, und so fort, bis die ablaufende alkoholische Flüssigkeit keinen feuerbeständigen Rückstand mehr hinterliess; die letzte Spur Säure wurde dann mit Weingeist weggewaschen, endlich die Masse dünn auf Glasplatten gestrichen, getrocknet und gepulvert. Bei 110° enthielt sie jetzt noch 0,65 p. c. Asche und C, H u. O in den oben angegebenen Verhältnissen.

Das Resultat der Analysen machte es wahrscheinlich, dass der Traganth, das sogenannte Bassorin (Cerasin oder Prunin JOHN's, Traganthstoff BUCHHOTZ's) durch verdünnte Säuren in Zucker überführbar sein müsse. Aufgequollener Traganth mit verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Oxalsäure längere Zeit bei 90 bis 100° erhalten, wird immer dünnflüssiger, endlich leicht filtrirbar, auf dem Filtrum nur einige Flocken hinterlassend, während die Flüssigkeit wasserklar durchläuft. Aus dem Filtrat werden durch Alkohol weisse, dem arabischen Gummi ähnliche Flocken gefällt, während Zucker in bedeutender Menge gelöst bleibt. Rascher erhält man diese Producte auch, wenn man dicken Traganthschleim ohne weiteres mit etwas Chlorwasserstoffsäure unter beständigem Rühren in einer Porcellanschale über der Weingeistlampe eindampft — die Masse wird mit zunehmender Concentration immer dünnflüssiger, bis man sie endlich unmittelbar aufs Filter giessen und das Filtrat mit Alkohol fällen kann; man erhält so mehr Gummi und weniger Zucker. Dieses Gummi, mit Alkohol ausgewaschen und bei 120° getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen, gab die aufgeführten Resultate.

Der Zucker wurde aus der alkoholischen Lösung durch Neutralisation der Schwefelsäure mit Kreide, Abfiltriren des schwefelsauren Kalks und Ueberschusses von kohlensaurem Kalk, endlich Verjagen des Alkohols durch Abdampfen rein erhalten; er lieferte, mit Hefe in Gährung versetzt, eine entsprechende Quantität Kohlensäure und erwies sich überhaupt nach allen charakteristischen Reactionen, wie mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, Geschmack u. s. w. als reiner Traubenzucker.

2) Kirschgummi. Es erscheint unter dem Mikroskop ziemlich homogen, wenigstens sind keine Stärkmehlkörnchen darin wahrnehmbar, ist jedoch meist mit Rindentheilen u. s. w. stark mechanisch verunreinigt. Man reinigt es am einfachsten durch Uebergiessen mit heissem, destillirtem Wasser, worin es leicht aufquillt, und gewaltsames Durchpressen durch Leinwand, wo jene Beimengungen zurückbleiben. Diese aufgequollene Masse nun lässt sich bedeutend leichter als Traganth vollständig durch verdünnte Säuren in Gummi und Zucker überführen. Ueber der Lampe mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure kochend abgedampft, wird sie fortwährend dünnflüssiger, bis endlich alles ohne Rückstand in diese zwei Kohlehydrate umgewandelt worden. Durch Fällen mit Alkohol, wie beim Traganth, wurde das Gummi vom Zucker getrennt, die Elementaranalyse gab über die chemische Constitution des ersteren, Gährung, Geschmack,

Geruch beim Verbrennen, Reaction gegen Kupferoxydsalze, über die des letzteren sicheren Aufschluss.

Rohes Kirschgummi enthält bei 110° 4 p. c. Asche (meist Kalksalze). Es liefert mit Salpetersäure Schleimsäure, Oxalsäure und eine zerfliessliche Säure (Zuckersäure?). Wir wissen über die Umstände, unter denen vorzugsweise oder ausschliesslich Schleimsäure, Zuckersäure u. s. w. gebildet werden, zur Zeit noch gar nichts. Je nach der Concentration der Säuren, je nach der Natur des Oxdationsmittels, der bei der Einwirkung angewandten Temperatur u. s. w. werden offenbar verschiedene Producte erhalten. Stärkmehl kann vielleicht unter Umständen eben so gut Schleimsäure liefern, wie Gummi oder Milchzucker; letztere gaben, je nach der Concentration der Salpetersäure, sehr verschiedene Mengen Schleimsäure; verdünnte Chromsäure mit Gummi einmal gar keine. Für die Constitution dieser Substanzen entscheiden Oxydationproducte nichts, für die Pflanzenphysiologie haben sie eben so wenig Werth, für beide ist es vollends ganz gleichgültig, ob sie mit Bleisalzen, Quecksilberchlorid, Zinnchlorür, kieselsaurem Kali u. s. w. flockige, käsige, schleimige oder sonstige beliebige Niederschläge hervorbringen oder nicht. — Es scheint wahrscheinlich, dass in diesem wie in den übrigen Gummiarten der als kohlensaurer Kalk sich in der Asche findende Kalk in Form eines löslichen Salzes an eine organische Säure gebunden ist.

3) Salep. Der Verf. fand in allen Knollen, die er *mit Hülfe* des Mikroskops untersuchte, entweder deutlich gerundete Stärkmehlkörnchen, oder wenigstens eine granulose, stärkmehlartige, durch Jod gebläute Masse das Innere der dünnwandigen Zellen erfüllend; beide leicht löslich in verdünntem Kali, wo dann die Zellenmembrane deutlich hervortritt. Schliesst man ein mit etwas schwacher Jodlösung und verdünnter Schwefelsäure befeuchtetes, für die mikroskopische Untersuchung geschnittenes Scheibchen hermetisch zwischen Glasplatten ein, und lässt es eine Zeit lang an einem warmen Ort stehen, so sieht man den erst tief blauen, granulosen Zelleninhalt immer lichter und lichter, allmälig violet, endlich gelb werden. Das Lumen der Zelle tritt deutlich hervor, der granulose Inhalt ist verschwunden — er ist vollständig in Zucker und Gummi umgewandelt — die Zellenmembrane ziemlich unversehrt geblieben, obschon auch diese der Einwirkung bei stärkerer Säure und stärkerer Erwärmung nicht widerstehen zu können scheint. Uebergiesst man Saleppulver im Grossen mit Wasser, so quillt es ungemein auf, setzt man jetzt etwas verdünnte Schwefelsäure zu und lässt es eine Zeit lang (12 bis 24 Stunden) bei 90 bis 100° stehen, so wird die Masse ganz dünnflüssig, während ein faseriger Niederschlag sich zu Boden senkt, die Flüssigkeit enthält Zucker und Gummi gelöst. Jener Niederschlag ist die Zellenmembrane, wie es ein Blick durchs Mikroskop bei Anwendung grösserer Stücke zeigt, diese Lösung der modificirte Zelleninhalt, aus einem Hydrate (wenn der Ausdruck erlaubt ist) ins andere übergegangen oder noch übergehend. Der frische klare Salepschleim sowohl, als der Rückstand enthält aufgeschlämmtes Stärkmehl, wovon

Digitized by Google

man sich ohne weiteres durch Jodwasser überzeugen kann, er wird durch die erwähnte Digestion mit verdünnter Schwefelsäure vollständig zerstört. Auch durch Eindampfen der aufgequollenen Masse mit etwas Chlorwasserstoffsäure erreicht man, wie bei Traganth u. Kirschgummi, rasch seinen Zweck.

Der Verf. analysirte sowohl rohe gepulverte vorjährige Orchisknollen, als die durch Schwefelsäure abgeschiedene Zellenmembrane und das aus der schwefelsauren Lösung durch Alkohol gefällte Gummi. In der Lösung blieb neben Gyps und Phosphorsäure noch der Traubenzucker zurück. Die rohen Knollen enthalten 1,6 p. c. Asche, meist phosphorsauren Kalk und Magnesia.

4) Quittenschleim. Die Samenhüllen der Quitte werden von mehreren Lagen fast cylindrischer, gegen die Oberfläche des Samens senkrechter Zellen nach nach aussen hin bedeckt, die, homogen, mit einer dicken Gelatine erfüllt, beim Zusammenbringen mit Wasser durch Endosmose stark anschwellen, die Wandung der Zelle, die übrigens eben so begierig Wasser aufnimmt u. zur Gallerte aufschwillt, ausdehnen, sprengen, und so lange beständig Wasser an sich ziehen, bis die Conturen zu undeutlich werden, um sie noch mit dem Mikroskop unterscheidbar verfolgen zu können. In der That hat dieser Schleim im Aeussern viele Aehnlichkeit mit einem pektinsauren Salze, und Mulder hält ihn geradezu, in Folge der Analyse der Bleiverbindung, für ein Kalkpektinat. Aber pektinsaurer Kalk, mit noch so viel Wasser verdünnt, bleibt immer ungelöst, die ganze Quantität bleibt auf dem Filtrum zurück, wenn man es versucht, diess Gemenge durch Papier zu filtriren. Quittenschleim dagegen, mit Wasser verdünnt, kann fast vollständig durch Papier filtrirt werden, indem nur die aufgequollenen Zellenmembrane auf dem Filtrum zurückbleiben. Quittenschleim wird durch Säuren und Alkalien, so wie viele Salze coagulirt — beim Coaguliren mit Chlorwasserstoffsäure z. B., müsste die Gallerte Pektinsäure sein — wäscht man sie jedoch noch so lange mit Wasser aus, bis jede saure Reaction verschwunden, so bleibt die feuchte Gallerte dennoch im kalten, wie im heissen Wasser unlöslich, was doch bekanntlich mit Pektin und Pektinsäure nicht der Fall ist. Der ganze Schleim mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure bei 90 bis 100° digerirt, wird anfangs, wie gewöhnlich, coagulirt — nach ein paar Stunden findet man in der über dem Coagulum stehenden Flüssigkeit Zucker und Gummi, deren Menge fortwährend zunimmt, wenn gleich immer noch ein grosser Theil coagulirt darin herumschwimmt, oder vielmehr in einem faserig flockigen Zustande zurückbleibt. Es scheint dies die contrahirte Zellenmembrane zu sein, während der Zelleninhalt in Zucker und Gummi umgewandelt worden, obschon es der raschen Wasseraufnahme und der dadurch bewirkten Ausgleichung der optischen Differenz zwischen Membran und Inhalt halber nicht gelingt, den Process direct unter dem Mikroskop zu verfolgen Der Quittenschleim hinterlässt beim Einäschern eine bedeutende Menge (über 10 p. c.) feuerbeständigen Rückstands, grösstentheils kohlensauren und phosphorsauren Kalk; diese fixen Bestandtheile lassen

ized by Google

sich ihm durch Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure und sorgfältiges Auswaschen mit angesäuertem, zuletzt mit reinem Wasser ziemlich vollständig entziehen. Doch ist diess auf die gewöhnliche Art mit Hülfe des Filtrums nicht möglich, nur wenn man das Coagulum so scharf als möglich auspresst, dann mit einer bedeutenden Quantität Wasser anrührt, auf Leinwand ablaufen lässt und wieder auspresst, und diese Operarion 20 bis 25 mal wiederholt, gelingt es, den Zweck ziemlich vollständig zu erreichen. Eine Portion so behandelten Schleims enthielt bei 110° 0,79 Asche in C, H u. O in den angeführten Verhältnissen.

Mulder hat den mit basich essigsaurem Bleioxyd erhaltenen Niederschlag zur Analyse und Atomgewichtsbestimmung benutzt, dieser Niederschlag enthält aber phosphorsaures Bleioxd und, wenn hier eine organische Säure zugegen war, offenbar das Bleisalz der letzteren. Die Quitten enthalten eine sehr bedeutende Menge Aepfelsäure, war diese oder eine andere Säure zugegen, so musste sie offenbar bei obiger Darstellungsweise des reinen Schleims neben Chlorcalcium, Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure in der wässrigen Flüssigkeit über dem Coagulum enthalten sein, und konnte keinen Einfluss auf das Resultat der Analyse ausüben.

(Der Schluss folgt.)

Untersuchung des Jalappenharzes, von G. A. Kayser.

Ausser der von *Ipomoea Schiedeana Zucc.* abstammenden gewöhnlichen nuss- bis faustgrossen *Jalappa tuberosa* oder *ponderosa* kommt bekanntlich jetzt auch eine andere, von *Ipomoea orizabensis* abstammende, hellere, stark fasrige, schwächer riechende und schmeckende *rad. Jalappae fusiformis s. laevis* (*stipites Jalappae*) vor. Natürlich auch die Harze aus beiden. Beide Harze kommen darin überein und unterscheiden sich dadurch bestimmt von allen andern als Verfälschung möglichen Harzen, dass sie sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön carminrother Farbe allmälig lösen und nach einigen Stunden ein braunes schmieriges Harz abscheiden. Beide sind aber wesentlich verschieden. Das Harz der *Ipom. orizabensis* ist einfach und in Aether völlig löslich; dieses wurde von Johnston untersucht und $= C_{40} H_{34} O_{18}$ gefunden. Der Verf. fand es $= C_{42} H_{34} O_{18}$ und nennt es Pararhodeoretin. Das Harz der *Ipom. Schiedeana* besteht dagegen aus einem in Aether löslichen Weichharze und einem in Aether unlöslichen Harze, dem Rhodeoretin des Verf., welches mit dem Jalappin von Herberger und Buchner indentisch, aber nicht basisch, sondern sauer ist, mit concentrirten Säuren dem Salicin analog in Traubenzucker u. Rhodeoretinol zerfällt und $= C_{42} H_{35} O_{20}$ ist, ein Hydrat und verschiedene Salze giebt. Dieses Harz haben auch Cadet de Gassicourt und Göbel untersucht. Des Verf. Versuche beziehen sich ebenfalls hauptsächlich darauf.

Digitized by Google

Rhodeoretin. Darstellung: Die Wurzel der *Ipom. Schiedeana* wurde mit Alkohol von 80 p. c. behandelt. Der erhaltene Auszug wurde mit Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt, das ausgeschiedene dunkelbraune Harz, welches man mit Wasser auskochte und hierauf mit heissem Wasser so lange auswusch, als dieses noch etwas aufnahm, löste man in 80 p. c. Alkohol wieder auf und digerirte die Auflösung einigemal mit ausgewaschner Thierkohle, bis dieselbe eine helle, schwach weingelbe Farbe erhielt, die abfiltrirte, alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol abdestillirt. Das erhaltene Harz von schwach gelblicher Farbe und der Consistenz des venetianischen Terpenthins, kochte man mit destillirtem Wasser aus und behandelte es noch einigemal mit Wasser; das Wasser nimmt eine unbedeutende Quantität Harz auf. So gereinigt und im Wasserbade zur Trockne abgedampft, stellte das Harz eine schwach gelblichweiss gefärbte, sehr brüchige Masse dar, die den bekannten Jalappengeruch besass. Das trockne Harz wurde in einer Retorte mit Aether übergossen und gekocht, und mit immer erneuertem Aether das Auskochen so lange fortgesetzt, bis der Aether durchaus nichts mehr aufnahm und farblos blieb. Zuletzt löste man das Harz abermals in wenig Alkohol auf und schlug dasselbe hierauf mit Aether nieder. Auf diese Art erhielt man ein farbloses, ganz durchsichtiges Harz, von dem eine dünne, trockne Schicht auf einer Glasplatte kaum durch das Auge unterschieden werden konnte. Das Harz wurde hierauf im Wasserbade abgedümpft und getrocknet.

Es stellte zerrieben ein fast weisses Pulver dar, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus dieser alkoholischen Lösung wird es durch Wasser mit weisser Farbe gefällt, der entstandene Niederschlag ist in Ammoniak und Essigsäure vollständig auflöslich. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer; in Kali, Natron, kohlensauren Alkalien ist es in der Kälte wenig, in der Wärme aber vollständig löslich; Sauren schlagen es aus dieser Lösung nicht wieder nieder. In starkem Ammoniak ist es in der Kälte vollständig löslich mit hellbräunlicher Farbe, nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks durch Erwärmen erhält man eine neutrale Lösung, die in allen Verhältnissen mit Alkohol und Wasser mischbar ist. Die Lösung dieses neutralen Ammoniaksalzes wird durch salpetersaures Silberoxyd, durch neutrales, essigsaures Bleioxyd, durch Chlorbarium und durch schwefelsaures Kupferoxyd nicht gefällt, nur mittels basisch essigsaurem Bleioxyd erhält man einen flockigen Niederschlag. Die Auflösungen des Kali- und Natronsalzes verhalten sich gegen diese Reagentien ganz wie die des Ammoniaksalzes. Um eine Verbindung des Harzes mit Erd- und Metalloxyden in fester Form darzustellen, die auf dem obigen Wege nicht zu erreichen war, kochte man eine alkoholische Lösung des Harzes mit Bleioxyd, Kalkhydrat und Magnesia, aber in der abfiltrirten Flüssigkeit liessen sich die genannten Oxyde nicht nachweisen, das Harz wurde durch Wasser unverändert niedergeschlagen, auch war im Rückstande keine Verbindung des Harzes mit den

Digitized by Google

Basen zu erkennen. Es wurde hierauf eine alkoholische Lösung mit Wasser vermischt bis zur anfangenden Ausscheidung des Harzes, und dann mit Bleioxyd, Kalkhydrat und Magnesia gekocht, aber auch auf diese Art war keine Verbindung in fester Form zu erzielen. Kocht man eine Auflösung des Ammoniaksalzes mit Kalkhydrat, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, so bildet sich ein Kalksalz, das im Wasser und Alkohol löslich, aus dem aber durch Salzsäure kein Harz ausgeschieden werden konnte. Mit Barythydrat auf dieselbe Art behandelt, erhielt man ebenfalls ein im Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz, aus dem durch Säuren kein Harz ausgeschieden werden konnte. Essigsäure löst das Harz leicht auf, concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte unverändert auf, mit Ammoniak versetzt scheidet es sich wieder aus, verdünnte Salpetersäure löst es in der Kälte nicht auf, in der Wärme unter Zersetzung, in kalter verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt; auf einem Uhrglas mit derselben befeuchtet, wird jedes Stäubchen nach etwa zehn Minuten schön carminroth, es löst sich dabei auf, die Flüssigkeit wird dunkler gefärbt und nach einigen Stunden scheidet sich ein braunschwarzer, harzartiger Körper aus. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt das Harz zuerst, bräunt sich unter Entwicklung eines eigenthümlichen, brenzlichen Geruches und verbrennt dann mit heller, etwas russender Flamme, eine schammige glänzende Kohle zurücklassend, die *zuletzt* ohne Rückstand verbrennt. Bei 150° schmilzt es zu einer *hellgelben*, durchsichtigen Masse, verliert aber dabei kein Wasser mehr.

Dieses möglichst reine Harz wurde gepulvert, bei 100° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

C	56,49	56,35	42	56,66
H	7,94	7,89	35	7,78
O	35,57	35,76	20	35,56
	100,00	100,00		100,00

Ammoniaksalz. Es wurde eine Quantität Harz mit starkem Ammoniak übergossen und einige Zeit damit digerirt, bis es sich darin vollständig gelöst hatte. Die Flüssigkeit, die eine etwas bräunliche Farbe besass, wurde so lange erwärmt, bis alles überschüssige Ammoniak entfernt und die Flüssigkeit vollkommen neutral war. Im Wasserbade abgedampft, stellt die Verbindung eine bräunliche, harzartige Masse dar, die in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich war, keinen Geruch und bittern Geschmack besass und mit Kali übergossen, Ammoniak entwickelte.

Bleisalz. Eine Auflösung des Ammoniaksalzes in Wasser wurde mit Bleiessig versetzt, so lange ein Niederschlag erfolgte und der erhaltene weisse, flockige Niederschag sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Getrocknet und zerrieben stellt es ein weisses Pulver dar.

Hydrorhodeoretin. Um die mit dem Bleioxyd verbundene Harzsäure aus dem Bleizalze darzustellen, wurde das sorgfältig ausgewaschene Salz mit destillirtem Wasser angerührt und unter öfterem Umrühren längere Zeit ein Strom Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet,

Digitized by Google

bis dasselbe vollkommen zersetzt war; die von dem abgesetzten Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist wasserklar und liefert beim Verdampfen im Wasserbade eine schwach bräunliche harzartige Masse, die folgende Eigenschaften besitzt. Sie ist getrocknet im Aeussern dem ursprünglichen Harze ähnlich, eben so brüchig und leicht pulverisirbar, löst sich auch leicht in Wasser und Alkohol; in Aether jedoch ist sie unlöslich, besitzt keinen Geruch, aber einen ziemlich starken, rein bittern Geschmack. Auf Platinblech schmilzt sie und verbrennt dann unter Entwicklung desselben Geruchs und derselben hellen, etwas russenden Flamme, wie das Rhodeoretin, eine poröse Kohle hinterlassend, die ohne Rückstand verbrennt. Die wässrige Lösung reagirt sauer und wird weder durch die Auflösungen neutraler Metalloxydsalze, noch durch die Auflösungen alkalischer Erdsalze getrübt. Nur mit Bleiessig oder mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd und Hinzufügung von Ammoniak erhält man das ursprüngliche Bleisalz. In Alkalien und kohlensauren Alkalien wird sie ebenfalls gelöst und bildet dieselben Salze, die man durch Auflösen des ursprünglichen Harzes in Alkalien erhält, sie ist nicht krystallisirbar, weder aus der alkoholischen, noch aus der wässrigen Lösung, von Essigsäure wird sie gelöst, in kalter Salpetersäure ist sie ohne Zersetzung löslich, durch Wasser und Ammoniak nicht fällbar. Mit concentrirter Schwefelsäure wird dieselbe, wie das Rhodeoretin, nach einigen Minuten schön carminroth gefärbt, und es scheidet sich nach der Zersetzung ebenfalls eine bräunlich schwarze harzige Masse aus, mit demselben eigenthümlichen Geruch. Bei 100° sintert sie zusammen, einige Grade über 100° schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit. Die gepulverte und bei 100° getrocknete Säure wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

C	55,10	55,16	42	=	3185,8	55,54
H	8,28	8,39	36	=	449,3	7,83
O	36,62	36,45	21	=	2100,0	36,63
	100,00	100,00			5735,2	100,00

Kalisalz. Zur Darstellung desselben wurde in eine kochende Auflösung von kohlensaurem Kali eine Quantität Rhodeoretin eingetragen, es löste sich ziemlich leicht darin mit gelber Farbe auf. Die Auflösung wurde hierauf im Wasserbade zur Trockne eingedampft und die trockne Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen. Die gebildete Kaliverbindung löste sich darin auf und das überschüssige kohlensaure Kali blieb ungelöst. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne verdampft; das trockne gepulverte Salz hatte ein schwach gelblichweisse Farbe, löste sich sowohl in Alkohol, als in Wasser leicht auf. Die wässrige Lösung besitzt einen bitterlichen Geschmack und einen angenehmen, quittenartigen Geruch. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es, verbrennt mit derselben hellen Flamme und verbreitet dabei denselben Geruch, wie das Rhodeoretin. Bei 150° schmilzt das Salz.

Barytsalz. Eine g[illegible]drorhodeoretin wurde in Wasser gelöst, die L[illegible] bis zum geringen

Ueberschuss versetzt und im Wasserbade erwärmt, bis alles überschüssige Baryt in kohlensauren Baryt verwandelt war und die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte; hierauf wurde dieselbe filtrirt und im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Trocken und zerrieben stellt das Salz ein fast ganz weisses Pulver dar, das in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt wird. Es hat keinen Geruch und einen bitterlichen Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es zuerst und brennt hierauf mit heller Flamme, wobei es denselben Geruch verbreitet, wie das Rhodeoretin. Bei 105° schmilzt es.

Die Analysen der Salze gaben folgende Resultate:

Bleisalz:	C	36,95	37,31	42	=	3185,87	37,37
	H	5,32	5,40	36	=	449,3	5,27
	O	25,29	24,85	21	=	2100,0	24,65
	PbO	32,44	32,44	2	=	2789,0	32,71
		100,00	100,00			8524,17	100,00
Barytsalz:	C	51,11	50,94	84	=	6371,7	51,27
	H	7,55	7,54	72	=	898,6	7,23
	O	33,71	33,89	42	=	4200,0	33,01
	BaO	7,63	7,63	1	=	956,9	7,69
		100,00	100,00			12427,2	100,00
Kalisalz:	C	53,49	53,37	126	=	9557,6	53,70
	H	7,78	7,66	108	=	1347,9	7,57
	O	35,63	35,60	63	=	6300,0	35,42
	KaO	3,37	3,37	1	=	589,9	3,31
		100,00	100,00			17795,4	100,00

Zersetzung des Rhodeoretins durch Säuren. Man löste ein Quantität Rhodeoretin in absolutem Alkohol und leitete so lange trocknes Salzsäuregas durch, bis die Lösung nichts mehr aufnahm, sie färbte sich hierbei dunkelrothgelb. Die Lösung wurde verkorkt, 10 Tage stehen gelassen, wobei sie bedeutend dunkler und in Masse undurchsichtig geworden war. Mit Wasser vermischt, schied sich eine dunkelgelbe, ölartige Flüssigkeit ab, die einen angenehmen Geruch besass und sich in Aether löste. Die ganze Flüssigkeit wurde mit Wasser vermischt und hierauf mit Aether geschüttelt, welcher sich dabei dunkelgelb färbte und die ölartige Flüssigkeit aufnahm, die zurückbleibende alkokolische Lösung blieb dunkelgelbroth gefärbt. Die ätherische Lösung wurde zur Abscheidung der Salzsäure mit Wasser so lange gewaschen, bis alle Salzsäure entfernt war und an die Luft hingestellt. Es schied sich nach dem Verdunsten des Aethers eine dunkelbraungelbe, dickflüssige, ölartige Flüssigkeit ab, die einen starken, nicht unangenehmen Geruch besass. Die neutrale Flüssigkeit verflüchtigte sich in der Hitze schwer, aber vollständig, und brannte mit heller Flamme. Mit Kalilauge gekocht, fand keine Ein-

Digitized by Google

wirkung auf dieselbe statt, ebenso war concentrirte Schwefelsäure in der Kälte ohne Einwirkung darauf. Die Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure einige Tage stehen gelassen und hierauf der Analyse unterworfen.

C	66,95	66,65	30	67,51
H	10,67		23	8,53
O	22,38		8	23,96
	100,00			100,000

Der Verf. hat diesem Körper den Namen Rhodeoretinol gegeben, seiner Abstammung und Consistenz wegen.

Die von dem Rhodeoretinol abgeschiedene, saure Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, die abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abgedampft und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man erhielt eine klebrige durchscheinende Masse, die etwas süsslich schmeckte, sich in Alkohol und Wasser löste, auf Platinblech verbrannt, den bekannten Geruch nach verbranntem Zucker entwickelte, mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd erwärmt, die charakteristische Reaction auf Traubenzucker durch Reduction des Kupferoxyds zeigte, mit Kochsalz die charakteristischen Krystalle gab und endlich in Wasser gelöst und mit Bierhefe zusammengebracht in die geistige Gährung überging. Aus allen diesen Reactionen geht hervor, dass diese Materie identisch mit Traubenzucker ist.

K. stellte mit einer Auflösung von Hydrorhodeoretin in absolutem Alkohol denselben Versuch mit Salzsäuregas, wie mit dem Rhodeoretin an. Die Lösung erhielt dadurch eine dunkelgelbe Farbe, und beim Vermischen mit Wasser schieden sich weisse Flocken aus, die sich bei starker Vergrösserung als kleine, zusammenhängende Oeltröpfchen erwiesen und sich in Aether lösten. Die ätherische Lösung durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit, an der Luft verdunstet, gab eine braune, wachsartige Masse, die einen ähnlichen Geruch besass, wie das Rhodeoretinol. Die saure Lösung, aus der diese Substanz durch Aether entfernt war, gab mit überschüssigem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd, ebenfalls die Reaction auf Traubenzucker.

In Aether lösliches Weichharz. Der ätherische Auszug des Harzes, der eine dunkelgelbe Farbe besass, wurde an der Luft verdunstet, worauf sich eine bräunlichgelbe klare flüssige Masse trennte, die in Alkohol gelöst, durch Wasser als eine bräunliche ölartige Masse abgeschieden wurde, wobei sich der etwa beigemengte kleine Antheil von Rhodeoretin abschied. Die durch nochmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Masse, besass folgende Eigenschaften: sie reagirte ziemlich stark sauer auf Lakmuspapier, hinterliess auf Papier einen Fettfleck, besass einen sehr starken, unangenehmen, der Jalappenwurzel ähnlichen Geruch, und einen kratzenden Geschmack, unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure u. Essigsäure, selbst beim Erwärmen. In einer wässrigen Lösung von Kali oder Natron löst sich dieselbe auf und wird daraus durch Salzsäure

Digitized by Google

unverändert abgeschieden. Die alkoholische Lösung wird von einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit gelber Farbe gefällt; krystallisirt weder aus der ätherischen, noch aus der alkoholischen Lösung und bleibt auch nach mehreren Monaten noch ganz weich und schmierig. Mit Wasser längere Zeit in Berührung krystallisirt sie und verwandelt sich in eine Masse prismatischer Nadeln, die unter einander zusammenhängen und noch nach mehreren Monaten eine schmierige Masse darstellen.

Pararhodeoretin. Es wurde eine Quantität genau pharmakognostisch bestimmter Wurzel der *Ipomoea orizabensis* Pellet mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt; das so erhaltene Harz wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf abermals in Alkohol gelöst und durch nochmaliges Behandeln mit ausgewaschener Thierkohle gänzlich entfärbt. Das durch Abdestilliren des Alkohols und Auskochen mit Wasser gewonnene und im Wasserbade getrocknete Harz stellte zerrieben ein fast weisses Pulver dar, das sich in Alkohol und Aether vollständig zu einer wasserhellen klaren Flüssigkeit löste. Von einer wässrigen Lösung von Kali, Natron und den kohlensauren Alkalien wird es in der Wärme vollständig gelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure in weissen Flocken ausgeschieden. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nach etwa 5 bis 10 Minuten schön purpurroth gefärbt gelöst und nach einiger Zeit scheidet sich ein braunes, schmieriges Harz aus. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und entzündet brennt es mit heller, etwas russender Flamme, eine poröse Kohle zurücklassend, die vollständig verbrennt. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, ist sehr brüchig und lässt sich leicht pulvern. Das durch Verdampfen im Wasserbade aus der alkoholischen Lösung erhaltene und bei 100° getrocknete Harz gab mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, folgendes Resultat:

C	58,58	58,64	42	=	3185,9	58,88
H	8,01	8,13	34	=	424,3	7,84
O	33,41	33,23	18	=	1800,0	33,28
	100,00	100,00			5410,2	100,00

Das Scammoniumharz ist nach Johnston = $C_{40}H_{33}O_{20}$. Die Harze der Convolvulaceen sind also die sauerstoffreichsten und bilden durch das lösliche Hydrorhodeoretin den Uebergang von Salicin und Phloridzin. 7 Aeq. Stärkmehl ($C_{84}H_{70}O_{70}$) sind = 2 Aeq. Rhodeoretin + 30 Sauerstoff. (*Ann. d. Ch. u. Ph. LI. p.* 81—105.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Legumin und Casein in der Futterwicke (*Vicia sativa*), vom Apotheker Cerutti in Camburg. Das zur Untersuchung genommene Kraut befand sich in der besten Periode des Wachsthums; es wurde zerstossen und ausgepresst. Nachdem der Saft von Amylum und Chlorophyll be-

Digitized by Google

freit war, wurde er bis zum dritten Theile eingekocht; nach dem Erkalten scheidet sich ein grüngrauer Stoff aus, der, getrocknet, in Weingeist nicht, aber in Wasser löslich ist und mit mineralischen Säuren coagulirt. Die reifen schwarzen Bohnen wurden in lauem Wasser 1 bis 2 Stunden eingeweicht, mit gleichen Theilen kalten Wasser zu einem Brei angerieben, dieser stark ausgepresst und die milchige Flüssigkeit eine Nacht hindurch zur Ausscheidung des Amylums hingestellt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit concentrirter Essigsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt war, so lange versetzt, als noch ein Niederschlag sich bildete, der von braungelblich glänzender Farbe war, sich schwer auswaschen liess, und getrocknet sich verhielt wie Legumin. Dieses wurde mit 4 Theilen Schwefeläther digerirt; nach dem Filtriren und Abziehen des Aethers blieb ein bräunliches Oel zurück, das von dem Schwefeläther befreite und getrocknete Legumin wurde in kaltem Wasser gelöst, filtrirt, die Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit 5 Theilen Wasser verdünnt war, so lange versetzt, als noch ein Niederschlag sich bildete; das weisse flockige Coagulum trennte sich schwer von Wasser und wurde auf dem Filtrum gesammelt. Nach dem Trocknen war es eine hornartige grauweisse Masse, Casein, welche in Wasser löslich ist. (*Originalmittheilung.*)

Ueber Quellsatzsäure und quellsatzsauren Kalk, von Apotheker Cerutti in Camburg. In vorigem Jahre 1843 (No. 8.) theilte ich mit, dass die Quellsatzsäure in Bodenschichten 3 bis 4 Fuss tief unter der Erdoberfläche fertig gebildet sich vorfindet, und wahrscheinlich durch Zersezzung der Humussäure entstanden ist. Mulder sagt in seinem Aufsatze über die Bildung der Ackererde: „Dass Quellsatzsäue aus der Humussäure entstehen kann, ist aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die Humussäure wahrscheinlich.“ Da nun die Quellsäure, mit Basen verbunden, eine grössere Neigung hat, in Quellsatzsäure überzugehen, so erklärt sich das Vorfinden des quellsatzsauren Kalkes in unserm Muschelkalkboden. (*Originalmittheilung.*)

Atomgewicht des Broms. Marignac bereitete sich aus chlorhaltigem Brom durch Kali bromsaures Kali, reinigte dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren und verwandelte es dann durch Glühen in Bromkalium, dabei gaben 100 broms. Kali 71,26—71,35 Bromkalium (Br = 999,98); es wurde ferner reines Silber in Salpetersäure gelöst und durch Bromkalium Bromsilber niedergeschlagen. 100 Silber erforderten 110,28—110,34 Bromkalium (Br = 999,60), 100 Silber gaben endlich 174,055; 174,066; 174,072 bei 200° getrocknetes und geschmolznes Bromsilber (Br = 999,3). Also das Bromaequivalent im Mittel 999,27 oder 1000. (*Jahresber. XXIV. p.* 73—74.)

Atomgewicht des Jods. Marignac fand, dass 100 Th. aufgelöstes Silber 153,65 — 153,79 Jodkalium zu Fällung brauchen (J = 1585,61), u. dass 100 Th. Silber 217,5—217,54 Jodsilber gaben (J = 1585,54). Millon fand früher, dass 100 Th. jods. Kali bei Verwandlung in Jodkalium 22,46—22,49 Sauerstoff abgaben, 100 Th. jods. Silberoxyd dagegen 17,03—17,06. Daraus folgt, unter Annahme des Kaliums = 488,94 für Jod 1580,93—1570,73. (*Jahresbericht XXIV. p.* 75.)

Versuche mit der Sumbulwurzel, von Kallhofert. Die geistige Tinctur ist gelblich, riecht moschusartig, schmeckt beissend und dem Moschus ähnlich, trübt sich durch Wasserzusatz, indem sich an den Wänden

Harz, oben aber eine ölige Substanz abscheidet; Schwefelsäure erzeugt eine rothe, durch Ammoniakzusatz unter Vermehrung des Moschusgeruchs wieder verschwindende Färbung; beim Verdunsten hinterlässt sie eine weiche, harzige Masse, welche mit Oel und Wasser eine Emulsion giebt, durch Kochen mit Wasser in zwei lösliche Stoffe, ein Harz und einen Balsam zerlegt werden kann; das Harz ist in Essigsäure löslich, der Balsam nicht; auch in Ammoniak löst sich der Rückstand nur unvollkommen. Das wässrige Decoct der Wurzel riecht ebenfalls schwach nach Moschus, schmeckt bitter, reagirt stark sauer, wird durch Brechweinstein schleimig, durch Jodtinctur blau, Gallöpfeltinctur und Weingeist bewirken Trübungen, essigsaures Kupfer und essigsaures Blei Niederschläge. Das Extract ist gelbbraun, zähe, riecht und schmeckt nicht mehr moschusartig. Bei wiederholtem Auskochen der Wurzel scheidet sich zuletzt aus dem Decoct eine gelbe wachsähnliche Substanz ab. — Die ätherische Tinctur ist gelblich, schmeckt scharf, riecht wenig nach Moschus; beim Verdunsten hinterbleibt ein sehr scharf schmeckender, wie *rad. Imperat.* riechender Balsam, dessen alkoholische Lösung durch Schwefelsäure erst roth, später violett und blau gefärbt wird; erhitzt man dann und lässt erkalten, so scheidet sich eine schmutziggelbe ölige Substanz ab, die beim Erwärmen wieder glänzend blau, später purpurroth, zuletzt schwarz wird. Beim Einäschern hinterlässt die Wurzel 5 p. c. einer stark alkalischen Asche, wovon die Hälfte in Wasser löslich ist. (*Buchn. Rep. XXIV. p.* 369—375.)

Zerlegung von Chlor- u. Jodmetallen durch Salpetersäure. Schlesinger fand, dass Salpetersäure alle Chlorüre der Alkali-, Erd- u. eigentlichen Metalle — mit Ausnahme des Chlorsilbers und Quecksilberchlorids (Chlorgold und Chlorplatin wurden nicht untersucht) unter Bildung salpetersaurer Salze zerlege; auch die Jodmetalle und hier selbst das Silber- u. Quecksilberjodid; ferner Bromnatrium. Quecksilberchlorür zerfällt (nicht durch gewöhnliche, sondern nur durch rauchende Salpetersäure) in Quecksilberchlorid und salpeters. Quecksilberoxyd, ähnlich zerlegt sich Quecksilberjodür, aber das Quecksilberjodid und salpetersaure Quecksilberoxyd krystallisiren dabei zu einem Doppelsalze, welches in kleinen farblosen, stark glänzenden Schüppchen krystallisirt, 50 p. c. Quecksilber, 41 Jod, 8 Salpetersäure u. 1 O enthält, also = 2 Hg I_2 + Hg O, N O_5 ist. Dasselbe wird bei Uebergiessung mit Wasser augenblicklich roth und zerfällt in seine Bestandtheile. Quecksilberjodid, welches sich in Salpetersäure löst und darin einige Zeit unverändert bestehen kann, krystallisirt beim Erkalten der heissen salpetersauren Lösung vorzüglich schön. Durch rauchende Salpetersäure wird Quecksilberjodid anfangs braun unter Jodentwicklung und geht zuletzt in einen voluminösen, weissen, geruchlosen, metallisch schmeckenden, in Wasser, Weingeist, Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslichen, durch Salzsäure in Quecksilberchlorid und Chlorjod zerfallenden Körper über, welcher nach Schl. ein Superjodid ist = $Hg_3 I_2$ ist, da er 63,7 I und 36,3 Hg enthält. Die Mutterlauge dieses Körpers enthält salpeters. Quecksilberoxyd. Silberjodid giebt mit Salpetersäure salpetersaures Silber und jodsaures Silber. Alle andern scheinen einfach in salpetersaures Salz und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure zu zerfallen, welche letztere freilich alsbald wieder in Wasser und Jod zerlegt wird. (*Buchn. Rep. XXV. p.* 74—97.)

Digitized by Google

Einige Versuche über die Arnicablumen, von Versmann. Das wässrige Infusum der Arnicablumen ist sauer, gelblichbraun von bitterem, kratzendem Geschmack, es wird von Brechweinstein und Gallustinctur nicht verändert, durch essigs. Blei und salpeters. Quecksilberoxydul stark gefällt, durch Leimlösung getrübt, durch Eisenchlorid dunkelgrün gefällt, durch Zusatz von reiner oder kohlensaurer Magnesia intensiv grün gefärbt. Von reinem Tannin rührt letztere Färbung nicht her, wohl aber zeigt Gallussäure eine ähnliche grüne Färbung mit Magnesia. Fällt man aus den Arnicainfusum den Gerbstoff durch Haut, so entsteht durch Eisenchlorid doch noch ein dunkler Niederschlag. — Thomson hat Strychnin in der Arnica angenommen; der Verf. mengte ein Pfund frischer Arnicablumen mit 4 Unzen Kalkhydrat, zog das Gemenge durch Verdrängung mit Weingeist aus, destillirte den Weingeist ab, verdampfte weiter unter Zusatz von etwas Essigsäure und sonderte dann das abgeschiedene Weichharz ab. Die Flüssigkeit schmeckte weder intensiv bitter, noch gab sie mit Ammoniak einen Niederschlag. (*Buchn. Rep. XXV. p.* 47—52.)

Feste Kohlensäure und Stickstoffoxydul. Natterer in Wien hat Kohlensäuregas im Stiefel einer gewöhnlichen Windbüchse zur Flüssigkeit comprimirt, und dann durch Ausströmen zum Erstarren gebracht. Der Versuch ist so ganz gefahrlos. In einem Gemisch der festen, dem Schnee völlig gleichenden Kohlensäure und Schwefeläther erstarrte Quecksilber in grossen Massen, und das Thermometer sank auf — 80°. Auf abgehärteten Hautstellen verdampfte die feste Kohlensäure langsam ohne unangenehme Empfindung zu erregen, auf den Fingerspitzen aber erzeugte sich das Gefühl des lebhaftesten Brennens und selbst Blasen. — Unter einem etwa die Hälfte grösseren Drucke hat Natterer auch das Stickstoffoxydul zur Flüssigkeit comprimirt und dann durch Ausströmen in den festen Zustand versetzt. (*Buchn. Rep. XXV. p.* 98—101).

Zusammensetzung des kohlens. Eisenoxyduls. Nach Wittstein enthält das aus siedender frischbereiteter Eisenvitriollösung durch zerriebenes krystall. kohlens. Natron gefällte, durch Decantation ausgewaschene, in einem leinenen Spitzbeutel scharf ausgepresste und in Blasen getrocknete kohlens. Eisenoxydul Eisenoxydul, Wasser und Kohlensäure in dem Verhältnisse 46,7 : 13,6 : 28,7, was der Formel $Fe\,O, CO_2, HO$ entspricht. Ausserdem ist eine veränderliche Menge Eisenoxydhydrat beigemischt. An der Luft erhitzt sich das Salz, entwickelt Kohlensäure und geht in reines Eisenoxydhydrat über; es verliert dabei nahe 23 p. c. an Gewicht. Das rückständige rothbraune kohlensäurefreie Pulver giebt beim Glühen 22 p. c. Wasser, was der Formel $3\,Fe_2O_3 + 8\,HO$ entsprechen würde. Beim Glühen hinterlässt das kohlensaure Eisenoxydul 59,48—60 p. c. wasserfreies Eisenoxyd (aus obigen Versuchen folgt 59,52). (*Buchn. Rep. XXV. p.* 65—73.)

Veränderung des Chlorgases durch Licht. Wenn man nach Draper Chlorgas längere Zeit der Einwirkung des directen Sonnenlichts aussetzt, so erlangt es die Fähigkeit, sich nun auch im Dunkeln und ohne Erwärmung mit Wasserstoffgas zu Salzsäure zu vereinigen. (*Jahresber. XXIV. p.* 57.)

Digitized by Google

Achtzehnte Preisfrage der Hagen-Bucholz'schen Stiftung auf das Jahr 1845.

„Die Ermittlung der zweckmässigsten Bereitungsweise des Brech-
„weinsteins, so wie der officinellen Antimonoxyde und ihrer
„officinellen Verbindungen."

Diejenigen Apothekergehülfen oder studirenden Pharmaceuten, welche diese Preisfrage lösen wollen, haben die darüber handelnden Arbeiten vor dem ersten Juli 1845, nebst den Präparaten, erstere mit dem Motto und versiegeltem Devisenzettel wersehen, welcher ebenfalls das Motto ausserhalb tragen muss, frankirt an den Dr. **Bley**, Apotheker in **Bernburg**, einzusenden. Ein Zeugniss des Prinzipals oder Lehrers ist im Devisenzettel beizufügen. Der Preis ist, nach dem Grade der Lösung der Aufgabe, die goldene oder die silberne oder die bronzene Madaille.

Das Vorsteheramt der Hagen-Bucholz'schen Stiftung.
Meissner. Mitscherlich. Staberoh. Bley.

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Annonce.

Starke geschmackvoll gearbeite Standgefässe von Glas und solche von feinstem, weissestem Porcellan, jeder beliebigen Form und Beschaffenheit, mit oder ohne eingebrannten Signaturen, auch geschmackvolle Kastenschilder von Porcellan und fein polirte Holzbüchsen u. s. w.; ferner pharmaceutische Sparkochheerde, die eben so vortheilhaft wegen Ersparung an Brennmaterial, wie bequem, reinlich und zweckmässig im Gebrauche, als auch verhältnissmässig billig sind, und für 94 Thlr. in erforderlicher Auswahl alle Koch-, Destillir-, Kühl-, Abdampf-, Infundirgeschirre u. s. w. von Zinn, Porcellan, Kupfer, Eisen u. s. w. enthalten, mit einem Feuer, das überdies durch vorhandene Feuercanäle ganz nach Erforderniss dirigirt werden kann, die verschiedenartigsten Arbeiten zugleich zu verrichten, liefert höchst gefällig gearbeitet und preiswürdig:

die Handlung mit Standgefässen, pharmaceutischen, chemischen und physikalischen Apparaten etc.

des Apothekers ***Eduard Gressler*** *zu* ***Erfurt.***

Apotheken-Verkauf.

Zum öffentlichen Verkauf der mir zugehörigen, in der lebhaftesten Gegend unter den Lauben zu Marienburg in Westpreussen, unweit Danzig, belegenen privilegirten Apotheke, „zum goldnen Adler", früher dem Herrn H. Maschke gehörig, ist ein Termin auf Montag den 9. December d. Jahres, Vormittags 11 Uhr, in der genannten Apotheke angesetzt, zu welchem cautions- und zahlungsfähige Kauflustige eingeladen werden.

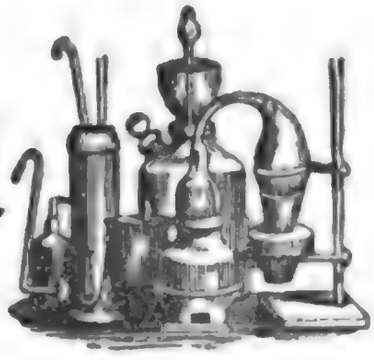
Marienburg, den 1. Novbr. 1844.

Friedr. Heinr. Quandt.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



20. Novbr. 1844. № 51.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über das Purree (*Jaune indien*, *indian yellow*), von O. L. Erdmann und von Stenhouse. — Ueber Pflanzenschleim und Bassorin, von Dr. C. Schmidt. (Schluss.) — Untersuchung der Rinden von *Pinus sylvestris*, *Platanus acerifolia*, *China flava* und *Betula alba*, von Stäheli n u. Hofstetter.

KL. MITTH. Roche's *Oleum phosphorato-camphoratum rubrum*. — Veränderung des Chlorgases durch Licht. — Farbenveränderung der Galle.

Untersuchungen über das Purree (*Jaune indien*, *indian yellow*), von O. L. Erdmann und von Stenhouse*.

Seit einigen Jahren kommt in den Preiscouranten der französischen und englischen Farbenfabrikanten unter dem Namen *Jaune indien* (*indian yellow*) ein prachtvolles Gelb für Oel- und Wassermalerei vor, dessen Ursprung lange unbekannt war. Es wird bereitet aus einer unter dem Namen Purree aus Indien, China, vielleicht auch Afrika nach Europa kommenden Substanz. Erdmann erhielt dieselbe als Probe einer über Havre gekommenen Drogue, unter dem Namen „Kameelharn", und Prof. Jähkel in Dresden erkannte bald, dass diess dieselbe Substanz sei, welche er vor längerer Zeit als Rohstoff des *jaune indien* aus Paris mitgebracht habe. Stenhouse wurde durch Perreira auf diese Substanz, die er durch Warrington und de la Rue in London erhielt, aufmerksam gemacht. Auf Veranlassung des

* Stenhouse's Untersuchung ist zwar eher in den Annalen erschienen als Erdmann's Arbeit; die Arbeit des letztern aber war bereits im Juni dieses Jahres ziemlich so weit beendet, als sie hier vorliegt, und nur der Wunsch, dieselbe noch vervollständigen zu können, hat die Veröffentlichung verzögert, welche auch jetzt noch vielleicht nicht geschehen wäre, wenn nicht die Abhandlung von Stenhouse dazu genöthig hätte. d. Red.

Herrn Prof. Erdmann wendete sich der Redacteur dieser Blätter theils direct bei seiner Anwesenheit in Paris an dortige Quellen, theils mittelbar an ein Londner Haus, um den Artikel in grösserer Menge zu bekommen. Dabei ergab sich denn, dass in Paris die alleinige Fabrikation des *Jaune indien* in den brevetirten Händen der beiden Pariser Farbewaarenhäuser Lefranc frères (*rue du four St. Germain* 23) und Girouy (*rue de la Cité* 26 & 28) ist, welche sich ängstlich hüten, Proben des Rohstoffs aus den Händen zu geben, so dass der Artikel den Pariser Droguisten und den Chemikern, welche ich sprach, oft nicht einmal den Namen nach bekannt, geschweige denn zu erlangen war. Fabricirt wird das *jaune indien* durch Auswaschen in 2 Sorten, als *jaune indien purifié fin* (30 Gr. 5 Fr.) und *jaune indien purifié extrafin* (30 Gr. 8½ Fr.). Einen Theil der Versuche hat Erdmann mit diesem theuren Material angestellt. — Von London erhielt ich bald eine kleine Probe in einem kugeligen Stück von circa ½ Unze, ganz von den unten zu erwähnenden Eigenschaften, mit der Notiz, dass dasselbe per Unze auf 4 bis 5 Sh. zu stehen komme, dass aber bei irgend grösseren Aufträgen der Preis gar nicht voraus bestimmt werden könne, weil der Artikel höchstens alle Jahre einmal vorkomme und auch dann nicht immer in grossen Mengen. — Ich habe ferner in Erlangen bei Dr. Th. Martius eine Probe einer Substanz gesehen, welche mir ein bereits einmal ausgewaschnes und in dicke Tafeln geformtes Purree zu sein scheint. Martius denkt dabei an eine indische Berberisart * und erinnert dabei an eine in Clarkson's Schrift über den Sklavenhandel vorkommenden Stelle, in welcher erwähnt wird, dass 1787 ein Holzschiff von der afrikanischen Küste eine Baumrinde mitgebracht habe, die einen prachtvollen gelben Farbstoff enthalte; der Baum, von dem diese Rinde herrührte, und die gelbfärbende Eigenschaft seines Saftes war zufällig entdeckt worden, aber der Colonist, der die Entdeckung gemacht, später gestorben, so dass der Baum nicht wieder gefunden wurde.

Das Purree kommt vorher in rundlichen, unregelmässigen, 3 bis 4 Unzen schweren, aussen dunkel- (oder auch grünlich-) braunen, auf dem Bruche mehr oder weniger tief orangengelben und nadelförmig krystallinischen Stücken, leicht zu zerdrücken, von eigenthümlichem an Castoreum erinnernden Geruche. In kaltem Wasser und Alkohol ist es wenig, mit blassgelber Farbe löslich, auch in Aether nicht bedeutend; die Lösungen sind neutral. Durch Auskochen mit Wasser giebt es eine braune Lösung, während der Rückstand immer reiner goldgelb wird. Dieser Rückstand ist das *jaune indien*, welches sich von der künstlichen Magnesiaverbindung der im Purree vorhandenen

---

* Auch Stenhouse hält das Purree für einen mit Magnesia gesättigten Pflanzensaft, während Erdmann in der Untersuchung keinen directen Beweis gegen einen möglichen animalischen Ursprung finden kann. Im Orient scheint man die Substanz für einen Gallenbezoar zu halten, oder für ein Harnsediment.

Digitized by Google

Säure nur durch den fünffach grössern Magnesiagehalt unterscheidet. Das Wasser zieht dabei, ausser einer kleinen Menge des gelben Magnesiasalzes, einen braunen Körper aus, der bei Vermischung mit Salzsäure unter Entwicklung eines äusserst widrigen Geruchs, als schwarze, pechartige Substanz niederfällt. In Alkalien löst sich das Purree ohne alle Ammoniakentwicklung theilweise mit schön gelber Farbe auf. Es löst sich fast in allen Säuren (das *jaune ind. purif.* unter Aufbrausen) mit tiefbraunrother, nach vorherigem Auskochen mit Wasser aber nur gelber Farbe, und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten die im Purree an Magnesia gebunden gewesene organische Säure in gelblichen, sternförmig gruppirten Nadeln aus. Beim Einäschern hinterlässt das Purree viel Asche, welche fast nur aus Magnesia, etwas Kalk und kohlens. Kali (nach ERDMANN auch etwas Chlorkalium und Chlormagnesium) besteht, aber frei von Phosphorsäure ist. — Die Hauptmasse des Purree wird also gebildet von dem Magnesiasalze, einer neuen Säure, welche STENHOUSE Purreesäure, ERDMANN Euxanthinsäure nennt; wir werden uns des letztern Namens bedienen.

Euxanthinsäure. Darstellung nach STENHOUSE: Man löst das zerschnittene Purree in siedender verdünnter Essigsäure, filtrirt, fällt das Filtrat mit essigs. Bleioxyd, sammelt den Niederschlag, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff, zieht das Gemenge von Schwefelblei und organischer Substanz wiederholt mit siedendem Weingeist aus und lässt durch Erkalten krystallisiren. Die Krystalle werden in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron aufgelöst, filtrirt, durch Sättigung mit Salzsäure wieder abgeschieden, mit kaltem Wasser gewaschen, durch Auspressen getrocknet, von Neuem in siedendem Wasser gelöst, durch essigsaures Blei gefällt, wieder wie oben durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und endlich noch 5 bis 6 mal aus Alkohol umkrystallisirt. Selbst dann hinterlassen sie jedoch beim Einäschern noch eine Spur von Magnesia.

Nach ERDMANN: Purree wird durch siedendes Wasser erschöpft, der ungelöste Rückstand (oder das *jaune indien purifié*) in verdünnter Salzsäure in der Hitze gelöst, durch Erkalten zur Krystallisation gebracht, die Krystalle mit kaltem Wasser gewaschen und mit Alkohol umkrystallisirt. Um sie völlig zu reinigen löst man sie in kohlensaurem Ammoniak bei gelinder Wärme auf. Aus der Lösung krystallisirt durch langsame Abkühlung das Ammoniaksalz, welches man mit kohlens. Ammoniak abwäscht, auspresst, unter einer Glocke neben Schwefelsäure bis zur völligen Abdunstung des kohlens. Ammoniaks stehen lässt, dann in siedendem Wasser löst und durch Salzsäure zersetzt. Die Säure krystallisirt beim Erkalten und kann allenfalls noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Eigenschaften: Seidenglänzende, blass strohgelbe, bei völliger Reinheit an der Luft ohne Rückstand verbrennliche, in kaltem Wasser weniger, in siedendem Wasser mehr, am besten in siedenden

Digitized by Google

Weingeist und Aether lösliche, anfangs süsslich, später bitterlich schmeckende Nadeln. Beim Erkalten der heissen Lösungen krystallisirt sie, aus Alkohol wird sie durch Wasser gefällt, beim Erhitzen in einer Röhre schmilzt die Säure (giebt bis 130° ihr Krystallwasser ab) und giebt späterhin ein nadelförmiges Sublimat von Euxanthon (Purrenon). In kalter Salpetersäure löst sich die Säure nach Stenhouse unzersetzt auf, in der Hitze entwickeln sich rothe Dämpfe und man erhält dann eine krystallisirbare, leichter lösliche, Haut und Papier gelb färbende, mit Kali ein gelbes, nadelförmiges in der Hitze detonirendes Salz gebende Säure. Durch Kochen mit Manganhyperoxyd allein wird die Säure nicht verändert, setzt man aber Schwefelsäure zu, so zersetzt sie sich unter Bildung von Ameisensäure. — Behandelt man nach Erdmann die Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit trocknem Salzsäuregas, so erhält man nach dem Erkalten eine krystallinisch-körnige, gelbliche, in kohlens. Ammoniak unlösliche, in Kalilauge ohne Alkoholbildung lösliche und aus dieser Lösung durch Salzsäure in gelben Krystallen mit allen Eigenschaften des Euxanthons fällbare Masse. In concentr. Schwefelsäure löst sich die Säure nach Erdmann mit röthlicher Farbe ruhig auf, aus der Lösung scheiden sich (besonders bei Verdünnung mit Wasser) reichliche Krystallflitterchen von Euxanthon ab, die man durch Auswaschen mit Wasser, Digestion mit kohlens. Ammoniak und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen kann; in der vom Euxanthon abfiltrirten Flüssigkeit ist, nachdem man die Schwefelsäure durch Baryt entfernt hat, noch eine gelbliche, im Vacuo gummiartig eintrocknende, barythaltige Substanz vorhanden.

In Alkalien löst sich die Euxanthinsäure leicht auf und man kann aus diesen gelben Lösungen nur schwer krystallisirte Salze erhalten; sehr leicht gelingt diess dagegen durch Auflösung der Säure in kohlensauren Alkalien (wobei sich Kohlensäure entwickelt), da die euxanthinsauren Salze in concentrirten Lösungen kohlensaurer Alkalien fast unlöslich sind. Man kann die auf diese Art abgeschiedenen euxanthinsauren Salze (besonders das Ammoniaksalz, da sich das Kalisalz schwerer von Mutterlauge befreien lässt) zu Reindarstellung der Säure benutzen. Die neutralen Lösungen der Säure werden von schwefels. Magnesia nur bei Gegenwart von Ammoniak, dagegen durch fast alle andern Basen mit gelber, durch Eisenvitriol mit grüner Farbe gefällt. Die freie Säure wird auch durch Kalk, Baryt, Strontian und Silbersalze nicht gefällt, wohl aber durch essigsaures Blei.

Zusammensetzung: Die aus Alkohol krystallisirte Säure gab nach Erdmann bei 130° 4,35 p. c. Wasser, die aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes durch Salzsäure gefällte Säure dagegen 10,97—11 p. c. Erdmann analysirte die bei 130° getrocknete Säure, Stenhouse die bei 100° getrocknete, woraus zum grössten Theil die Differenz beiderseitiger Analysen erklärlich ist, da man die Säure bei 100° nicht völlig entwässern kann:

Digitized by Google

Säure bei 100° nach Stenhouse.

C	55,20	55,002	55,04	20	=	1500	55,30
H	4,42	4,414	4,45	9	=	115	4,20
O	40,38	40,584	40,51	11	=	1100	40,50
	100,00	100,000	100,00			2712	100,00

Säure bei 130° nach Erdmann.

C	56,27	56,43	40	=	3000	56,41
H	3,99	4,06	16	=	200	3,77
O	39,74	39,51	51	=	2100	39,82
	100,00	100,00			5300	100,00

Die Bestimmungen des Atomgewichts, welche Erdmann mit verschiedenen Bleisalzen, dem Kupfer- und Silbersalze machte, schwankten zwischen 5000 und 5500. Uebereinstimmend fielen die Analysen eines neutralen Bleisalzes, eines basischen Magnesiasalzes und des Ammoniaksalzes aus. Das von Erdmann analysirte Bleisalz war aus seiner siedenden neutralen Lösung von euxanthins. Ammoniak durch neutrales essigsaures Blei gefällt und bei 120° getrocknet. Stenhouse untersuchte ein bei 100° getrocknetes Bleisalz, welches aus der siedenden alkoholischen Lösung der Säure durch neutrales essigsaures Blei gefällt, mit heissem Alkohol gewaschen war.

Bleisalz von Erdmann.

C	44,78	40	=	3000,0	44,81
H	3,07	16	=	200,0	2,98
O		21	=	2100,0	
PbO	20,72	1	=	1394,5	20,83
				6694,5	100,00

Bleisalz von Stenhouse.

C	35,86	36,11	20	=	1500	36,5
H	2,95	3,08	9	=	112	2,7
O			11	=	1100	26,8
PbO	34,34	34,09	1	=	1394	34,0
					4106	100,0

Aus Stenhouse's Salz ergiebt sich das Atomgewicht der Säure = 2662, aus Erdmann's Salz = 5337; das Salz von Stenhouse ist jedenfalls ein zweifach basisches.

Das von Erdmann analysirte basische Magnesiasalz war durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung des euxanthins. Ammoniaks durch Chlormagnesium (mit Salmiak versetzt) erhalten; es löste sich im Sieden wieder auf und schied sich beim Erkalten in tiefgelben krystallinischen Flocken ab; bei 130° getrocknet bestand es aus:

C	51,83	40	=	3000,0	51,57
H	3,49	16	=	200,0	3,43
O		21	=	2100,0	36,12
MgO	8,88	2	=	516,6	8,88
				5816,6	100,00

Das krystallisirte, neben Schwefelsäure getrocknete Ammoniaksalz gab:

C	52,2	52,4	40	52,3
H	4,7	4,7	21	4,5
N			1	
O			23	

es ist = $C_{40} H_{16} O_{21}$, $NH_4 O$ + aq.

(Der Schluss folgt.)

Ueber Pflanzenschleim und Bassorin, von Dr. C. Schmidt.

(Schluss.)

5) Flohsamenschleim. Es sind ebenso die äussersten Zellenlagen der Epidermis aus ziemlich dünnwandigen, auf der Oberfläche der kleinen Samen senkrechten Zellen bestehend, die, mit Wasser befeuchtet, wie die vorigen ungemein anschwellen und, der aufgesogenen Wassermenge entsprechend, immer mehr dem bewaffneten Auge entschwinden. Es ist schwer, diesen Schleim in reinem Zustande zu erhalten, da er immer etwas stickstoffhaltige Materie (Pflanzenalbumin, Pflanzencaseïn) enthält, die sich bei der geringen Menge der in einem ungeheuren Volum Schleim enthaltenen festen Bestandtheile durch Aufkochen nur schwierig trennen lassen. Erhält man nämlich diesen Schleim nur kurze Zeit mit stickstoffhaltigen Substanzen, z. B. frischen Weizenkleber bei 80 bis 100°, so wird er dünnflüssig und enthält eine bedeutende Menge Zucker und Gummi. Erhält man ihn 10 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure bei derselben Temperatur, so hat man statt der dicken gelatinirenden Masse eine leicht filtrirbare Flüssigkeit, aus der Alkohol Gummi und Gyps fällt, während Zucker in bedeutender Menge gelöst bleibt, und an der Gährungsfähigkeit, an dem Verhalten gegen Kupferoxyd u. Kali u. s. w. leicht als solcher erkannt wird. Dennoch bildet dieser Schleim die schönste, klarste, dem Quittenschleime ähnliche Gallerte, wenn gleich er nicht, wie dieser, durch Säuren, Alkalien u. s. w. gefällt wird. Die Samen wurden mit kaltem Wasser geschüttelt, der klare Schleim durch Flanell filtrirt, in gelinder Wärme etwas abgedampft, und mit Alkohol versetzt, bis der grösste Theil des Schleims in fibrinartigen Fäden, wie der Quittenschleim, coagulirt war, die Abscheidung durch Schütteln befördert, möglichst scharf durch Leinen ausgepresst, in etwas Wasser gelöst (oder aufgequellt) und mit chlorwasserstoffhaltigem Weingeist versetzt, um den grössten Theil der fixen Bestand-

Digitized by Google

heile, so wie die etwa an Kalk u. s. w. gebundenen Säuren zu entziehen, die Operation mehrmals wiederholt, alsdann wurde mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet. Mit dieser Substanz, welche noch ,2 p. c. phosphorsaures Eisen und Gyps enthielt, ist die Analyse angestellt.

6) Leinsamenschleim. Ebenfalls die äusseren Zellenlagen der Leinsamenepidermis. Der gereinigte Schleim mit verdünnter Schwefelsäure bei 90 bis 100° digerirt, wird dünnflüssig, in Gummi und Zucker umgewandelt, obschon nicht so rasch, wie der erwähnte Plantagoschleim. Er enthält, selbst bei sorgfältiger Bereitung, etwas stickstoffhaltige Bestandtheile, deren Trennung jedoch dadurch, dass er sich unverändert aufkochen lässt, sehr erleichtert wird, indem das Albumin coagulirt, leicht durch Flanell abgeschieden werden kann. Das Pflanzencaseïn ist in Alkohol leichter löslich als der Schleim, und bleibt, wenn man mit dem Zusatz von Alkohol aufhört, noch ehe aller Schleim vollständig gefällt ist, in der alkoholischen Lösung. In diesem Pflanzencaseïn sind in den ölreichen Samen selbst die Oeltröpfchen suspendirt, wovon man sich bei Anwendung von Aether auf einem feinen Durchschnitt leicht überzeugt, wo man die kleinsten Oelkügelchen leicht in einander fliessen und die einhüllende Substanz als grauliche Masse in der Zelle entblösst sieht. Allzu starkes Schütteln ist daher bei Darstellung dieses Schleims zu vermeiden, da die Epidermis einiger Samen leicht entblösst werden, und etwas dieser vegetabilischen Milch in den Schleim kommen kann. Durch Uebergiessen der Samen mit kaltem destillirtem Wasser, gelindes Umschütteln und Stehenlassen, Filtriren durch Flanell, Aufkochen, abermaliges Filtriren durch Flanell, Eindampfen im Wasserbade, bis zugesetzter Alkohol den Schleim in den charakteristisch zähen Fäden coagulirte, wobei ein Theil Schleim nebst allem Pflanzencaseïn in der alkoholischen Lösung blieb, scharfes Auspressen, Aufquellen mit etwas Wasser, Schütteln mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol, und mehrmalige Wiederholung dieser Operation, bis alle Kalksalze entfernt zu sein schienen, wurde der reine Schleim dargestellt. Er war vollkommen stickstofffrei, in Wasser nach dem Aufquellen löslich, demnach rein und unzersetzt, wie auch die Analysen zeigen. Die Asche betrug 0,8 p. c.

7) Schleim einiger Salviaarten. Die fälschlich Samen genannten Früchte mehrerer Labiaten, namentlich Salviaarten, enthalten in den äussern Zellenlagen der Epidermis viel Schleim. So sind unter andern die Zellen des Epikarpiums der *Salvia verticillata* und *hispanica* durch zierliche Spiralbildungen im Innern bekannt. Ihr gallertartiger Inhalt nimmt, in Berührung mit Wasser, dasselbe durch Endosmose so begierig auf, dass er, rasch anschwellend, die Zelle sprengt, heraustritt, und seine Unterscheidung von der, chemisch und im wasserhaltigen Zustande auch optisch wenig verschiedenen frühern Hülle, bald unmöglich wird. Der Schleim, mit verdünnter Schwefelsäure ein paar Stunden im Wasserbade erhalten, wurde dünnflüssig, filtrirbar, Alkohol fällte ein Gummi nebst Gyps,

Digitized by Google

die Lösung enthielt bedeutende Mengen Zucker und einige Salze. Frischer Weizenkleber drei Stunden im Wasserbade damit digerirt, bewirkte dieselbe Umsetzung, nur im geringern Grade.

8) Althäaschleim. Die ziemlich dünnwandigen Zellen der Althäawurzel sind ganz mit Stärkmehlkörnchen verschiedener Grösse erfüllt, die, sämmtlich im kalten Wasser unlöslich, durch Jod gebläut werden. Wäscht man die zerquetschte frische Wurzel mit absolutem Alkohol, so muss natürlich Stärkmehl und Schleim ausgewaschen, und ein weisses, kaltes Wasser schleimig machendes Coagulum erhalten werden, das aber nie in der Zelle als solches zu präexistiren brauchte, sondern einfach in Folge der Wasserentziehung durch Alkohol gefällt worden. In diesem Schleime scheinen die Stärkmehlkörnchen eingebettet, er ist die Mutterlauge der organischen Krystallisation in der Zelle und besteht aus Proteinverbindungen und überwiegend Kohlehydraten, die beide durch Exosmose beim Behandeln mit kaltem Wasser an dieses abgegeben werden. Es ist demnach schwer, diesen Schleim ganz rein und frei von stickstoffhaltigen Substanzen (Pflanzenalbumin, Asparagin) zu erhalten, da er leicht in Zucker übergeht. Der Verf. schlug zu seiner Darstellung denselben Weg, wie bei dem Leinsamenschleim ein; er wird durch Alkohol jedoch dem Gummi ähnlicher, flockiger, nicht in den charakteristischen fibrinartigen Fäden der frühern Schleime gefällt. Mulder's Analyse der aus dem filtrirten und entfärbten Althäadecoct (welches viel Stärke enthält) gefällten Bleiverbindung giebt den besten Beweis, wie wenig auf Analysen solcher Bleisalze zu geben ist. Die Asche des Althäaschleims enthält viel kohlensauren Kalk und Magnesia nebst phosphorsaurem Kalk.

9) Schleim der Symphytumwurzeln. Ein Durchschnitt der Wurzeln zeigt unter dem Mikroskop fast genau dasselbe, wie bei der Althäa: zahlreiche Stärkmehlkörnchen in jeder Zelle, ungefähr von derselben Grösse und Gestalt, sämmtlich durch Jod gebläut. Zwischen Glasplatten mit verdünnter Schwefelsäure und Jodwasser hermetisch eingeschlossen, und längere Zeit hindurch erwärmt, lassen mikroskopische Durchschnitte, wie bei der Althäa, den allmäligen Uebergang des Schleims und Stärkmehls in Gummi und Zucker an der, erst hellen blauen, dann weinrothen, endlich gelben Farbe der mit Jod getränkten Stellen wahrnehmen, während die Stärkmehlkügelchen aus der Zelle verschwinden, und das Lumen derselben stärker hervortritt. Der kalte Aufguss der Symphytumwurzel ist stark von dem schwarzen, in der Rinde enthaltenen Pigment gefärbt, er besteht grösstentheils aus dem gelösten Schleim und etwas aufgeschlämmtes Stärkmehl, und wird durch verdünnte Säuren vollständig in Gummi und Zucker übergeführt. Kocht man Althäa- oder Symphytumwurzel mit Wasser aus, so wird der erhaltene Schleim von Jodtinctur durch suspendirte Jodstärke tiefblau, fast schwarz.

10) Knorpeltanggallerte. Der seines Gallertengehaltes halber bekannte Knorpeltang, *Sphärococcus crispus Agardh*, bildet ein Gewebe gleichförmiger Zellen, deren Wände von dem Inhalte

Digitized by Google

nicht wesentlich zu differiren scheinen. Mit Wasser gekocht, quillt die ganze Alge so auf, dass man sie mit Leichtigkeit durch einfaches Pressen durch Leinwand von den sie bedeckenden zierlichen Flustren und kleinen Crustaceen befreien kann. Mit Kalklösung zwischen Glasplatten erwärmt, keine wesentliche Veränderung, der körnig gelatinöse Inhalt wird homogen, die Conturen der aufgeworfenen dünnen Zellenwand deutlicher. Mit Schwefelsäure hermetisch eingeschlossen, und einige Zeit bei 100° erhalten, vollständige Lösung; beim Eindampfen derselben nichts als Gypskrystalle, schwefelsaures Natron und Kali. Mit Jodwasser färbt sich Zellenmembran wie der gelatinöse Inhalt, namentlich jadoch erstere, braun. Chlorwasserstoff, Salpetersäure, Oxalsäure wirken verdünnt wie Schwefelsäure, nur schwächer; Salpetersäure concentrirt, giebt Oxalsäure. Es ist nicht schwer, sie rein zu erhalten. Einfaches Fällen mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol, Auspressen und Auswaschen mit Weingeist auf die mehrerwähnte Art, reicht zur Reindarstellung aus. Die gereinigte Substanz enthält noch 1,39 p. c. Gyps.

Die ganze Alge, kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade digerirt, geht vollständig in Zucker und Gummi über: der geringe Rückstand ist so unbedeutend, dass er nicht einmal für die Membrane der dünnwandigen, ganz mit Gallerte erfüllten Zellen dieser Alge ausreichen würde, wenn schon er wohl grösstentheils aus diesen bestehen mag.

Merkwürdig ist der Gehalt der Asche dieser Alge am phosphorsaurem Kalk und Kali, denn in keiner Analyse des Wassers jener Meere findet man diese Bestandtheile angegeben, und doch ist es unbegreiflich, warum sie gerade fehlen sollten. — Fast sämmliche Algen bestehen grösstentheils aus einer gallertartigen Substanz, es fragt sich, ob diese wohl in allen dieselbe sei.

Der Verf. glaubte diese Frage am besten zu entscheiden, wenn er das unter dem Namen Helmintochortos käufliche Gemenge eines Dutzend verschiedener Algenspecies in Wasser aufquellen liesse, so viel als möglich die einzelnen Arten sonderte, und mit diesen dann, jeder für sich, ein paar wesentliche Reactionen anstellte. Alle wurden mit Wasser gekocht und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt ins Wasserbad gestellt. Nach einigen Stunden waren in jedem Gläschen nicht unbedeutende Mengen Zucker nachweisbar, Alkohol brachte in der Flüssigkeit einen flockig weissen, dem Gummi ungemein ähnlichen Niederschlag hervor. Ein Exemplar von *Delesseria pinnata* aus Helgoland zeigte dasselbe.

Dieselbe Reaction wurde mit einigen häufig vorkommenden Flechten angestellt, es waren: *Peltigera canina Ach.*, *Cladonia rangiferina*, *Parmelia parietina Ach.*, *Cetraria islandica Ach.* und *Usnea plicata Ach.*, *Evernia furfuracea* und *Cladonia pyxidata Fries.* Die *Peltigera canina*, namentlich jedoch *Cladonia rangiferina*, *Usnea plicata*, *Cladonia pyxidata* und *Cetraria islandica* gaben bedeutende Mengen Zucker. Der Schleim der letzteren wird durch verdünnte Säuren dünnflüssig, Weingeist fällt

itized by Google

in allen vier weisse Flocken einer dem Gummi ähnlichen Substanz. *Parmelia parietina* und *saxatilis*, *Evernia furfuracea* und *Usnea barbata* gaben ebenfalls Zucker, doch in geringerer Menge. Die Gallertsubstanz des isländischen Mooses ist schwer rein zu erhalten, sie bleibt immer gefärbt, was ganz besonders der Fall ist, wenn man kohlensaures Kali zur vorgängigen Ausziehung der bittern Substanz dieser Flechten wählt. Doch scheint die Zuckerbildung ein genügender Beweis für die Constitution dieser Gallerte. (*Annal. der Ch. u. Pharm. LI. p.* 29—62.)

Untersuchung der Rinde von *Pinus sylvestris*, *Platanus acerifolia*, *China flava* u. *Betula alba*, von Stïhelin u. Hofstetter.

Als interessantes Resultat dieser Untersuchungen erscheint das gemeinschaftliche Vorkommen eines durch Alkohol sowohl als durch Kali ausziehbaren, in jenem Falle durch Wasser, in diesem durch Säuren fällbaren, in Wasser unlöslichen, in Alkalien mit tiefbraunrother Farbe löslichen, in verdünnten Säuren und in Alkohol unlöslichen, geruch- und geshhmacklosen, völlig luftbeständigen, stickstofffreien, rothbraunen Farbstoffs, welcher im wasserfreien Zustande $= C_{40} H_8 O_8$ ist, aus seinen alkalischen Lösungen durch Säuren als Hydrat mit 1 bis 3 Atom Wasser und durch Bleizucker als wasserhaltiges rothbraunes Bleisalz gefällt wird. Der Verf. nennt ihn Phlobaphen. Seine Ausziehung durch Alkohol aus der Rinde scheint durch Verbindung mit einer andern Substanz bedingt zu sein, da er im wasserfreien Zustande in Alkohol unlöslich ist. Das Hydrat löst sich in Alkohol. Die Analysen gaben folgende Resultate:

Wasserfreies Phlobaphen:

	Aus *Pinus sylvestris.*				Aus *China flava.*	Aus *Betula alba.*		
C	63,00	63,13	62,47	62,41	62,55	62,37	20	62,77
H	4,39	4,27	4,31	4,23	4,41	4,35	8	4,12
O	32,61	32,60	33,22	33,36	33,04	33,28	8	33,10

Phlobaphenhydrat aus alkalischen Lösungen gefällt:

	Aus *Pinus sylvestris.*			Aus *China flava.*	Aus *Betula alba.*		
C	60,13	59,69	59,47	59,35	59,87	20	59,98
H	4,60	4,54	4,64	4,59	4,67	9	4,44
O	35,27	35,77	35,89	36,06	35,46	9	35,58

Phlobaphenbihydrat aus *Platanus acerifolia*:

C	57,13	57,33	20	57,42
H	4,73	4,87	10	4,72
O	38,14	37,80	10	37,85

Digitized by Google

Phlobaphenbleioxyd:

	Aus *China flava.*			Aus *Pinus sylvestris* *.					
C	18,57	20	18,98	35,25	60	35,17	18,09	20	18,21
H	1,39	8	1,25	2,70	25	2,41	1,80	11	1,65
O	10,19	8	10,00	19,91	25	19,32	13,20	11	13,20
PbO	70,28	69,85	4	69,77	42,14	4	43,10	66,91	4	66,94

Die übrigen Verhältnisse der untersuchten Rinden ergeben sich aus Folgendem:

Rinde von *Pinus sylvestris.* Zur Untersuchung diente die aufgeborstene Borke vom untern Theile eines ausgewachsenen Baumes; sie bildet grössere und kleinere, leicht zerbrechliche Stücke von rothbrauner Farbe, die schichtenweise von einer weissen, häutigen Substanz, zwischen den Jahresringen, durchzogen sind; in ihnen liegt hier und da eine weisse, körnige, glänzende, nicht krystallinische Masse zerstreut, die sich leicht durch Aether ausziehen lässt. Die Borke wurde von den daran haftenden Unreinigkeiten u. s. w. sorgfältig befreit und als gröbliches Pulver in einem Verdrängungsapparate durch die verschiedenen Lösungsmittel erschöpft.

Die durch Aether erhaltene gelbgefärbte Flüssigkeit wurde bis zu einem gewissen Grade von Concentration eingedampft und dann durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von einem braunen Farbstoffe befreit. Die so erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, hinterlässt eine gelbe, weiche, leicht schmelzbare Masse; diese wurde wiederholt mit warmem Alkohol ausgezogen, bis derselbe nichts mehr aufnahm; dadurch wurde eine Lösung erhalten, und als Rückstand eine gelbliche wachsartige Substanz. Diese ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Ammoniak, leicht löslich in Aether. Bei Behandlung mit Kali wird sie nicht verseift. Riecht und schmeckt schwach angenehm aromatisch. Schmilzt bei 54° C., entwickelt beim Erhitzen keinen Acroleïngeruch; brennt mit stark russender Flamme. Enthält 74,5 C, 10,3 H.

Die alkoholische Lösung hinterliess im Wasserbade eingedampft einen weichen, salbenähnlichen Rückstand von etwas dunklerer Farbe als die der wachsartigen Substanz. Dieser Rückstand riecht und schmeckt nach Terpenthinöl, verliert aber dieses Verhalten schon beim Erhitzen, so wie beim Kochen mit Wasser; er liefert bei der Behandlung mit Kali und Kochsalz eine bräunliche harte Seife; mit Wasser gekocht wird er spröde, hart; das Wasser färbt sich gelb, reagirt stark sauer, schmeckt stark adstringirend, nicht bitter, schlägt Eisenoxydsalze dunkelgrün und Leimauflösung flockig nieder und hinterlässt beim Abdampfen eine gelbe, nicht krystallinische, gummiähnliche Masse, die sich aber sehr leicht in Wasser und Weingeist löst. — Der durch Wasser von der Gerbsäure befreite spröde Rückstand, in Alkohol kochend gelöst, scheidet beim Erkalten ein weisses flockiges

* Beide durch Bleizucker aus der ammoniakalischen Lösung.

Digitized by Google

Pulver ab, das bei 63° C. zu einem schwach gelb gefärbten Oele schmilzt, und in Auflösung bleibt eine braune, pechartige, klebrige Masse, die bei 44,5 C. schmilzt und bei viel niedrigerer Temperatur wieder fest wird. In dem weissen flockigen Pulver, das geschmolzen und wieder erkaltet eine amorphe, gelbliche, durchscheinende, spröde Masse bildet, wurde gefunden 74,66 C, 11,17 H. In der pechartigen Substanz 73,5 C, 9,7 H.

Die durch Aether ausgezogene Borke liefert mit Alkohol eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, die beim Eindampfen einen Rückstand von gleicher Farbe hinterlässt. Dieser wurde, um noch beigemengte wachsartige Substanzen zu entfernen, einige Male mit Aether behandelt. Der braune Rückstand ist nicht löslich in kaltem Wasser, nur bei längerem Stehen färbt sich dasselbe durch Zersetzung der Substanz gelb; kochendes Wasser löst ihn theilweise, die Lösung reagirt stark sauer und schmeckt herb zusammenziehend; er ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; leicht löslich in Ammoniak und fixen Alkalien. Aus seiner alkalischen Lösung wird durch Säuren in rothbraunen Flocken eine Substanz gefällt, die in ihrer Zusammensetzung, so wie in ihren chemischen Eigenschaften, von ihm abweicht und die sich wieder bildet, als rothbraunes Pulver niederfallend, wenn die von ihr abfiltrirte gelbe Flüssigkeit bei Ueberschuss von Säure der Luft ausgesetzt bleibt. — Wenn man den Körper in wenig kochendem Alkohol löst und allmälig unter stetem Umrühren heisses Wasser in die Lösung giesst, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von Phlobaphen. Der Niederschlag muss sogleich nach der Fällung getrennt und mit kochendem Wasser ausgewaschen werden, unter möglichster Vermeidung des Luftzutritts, welcher leicht eine Zersetzung der Flüssigkeit hervorbringt.

Die Flüssigkeit reagirt sauer, fällt Eisenchlorid dunkelgrün. Sie besitzt eine gelbliche Farbe und einen stark adstringirenden Geschmack, setzt an der Luft rasch ein rothbraunes Pulver ab, wird durch Metalle und Erdsalze niedergeschlagen. Um ihre Bleiverbindung zu erhalten, musste die Lösung gleich nach ihrem Erkalten kochend mit essigsaurem Bleioxyd gefällt werden, weil sie beim Stehenlassen sich rasch zersetzt; der durch das neutrale essigsaure Bleioxyd erhaltene Niederschlag von grauer Farbe lieferte bei der Untersuchung folgende Resultate:

C	37,92	20	37,82
H	2,49	8	2,49
O	24,80	10	24,93
PbO	34,79	1	34,76

Die Flüssigkeit setzt an der Luft rasch ein rothbraunes Pulver ab; dasselbe geschieht beim Eindampfen; der auf diese Weise entstandene Absatz stellt trocken ein hellrothbraunes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver dar, das sich in Alkohol beim Kochen vollständig auflöst. Er ist Phlobaphenhydrat.

Hieraus lässt sich schliessen, dass in der Flüssigkeit und mithin in der Bleiverbindung zwei verschiedene Stoffe vorhanden sind, von

Digitized by Google

denen der eine weniger Sauerstoff enthält, als nöthig wäre, um mit Wasserstoff Wasser zu bilden, der andere aber mehr. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, die beiden Materien vollständig von einander zu trennen. Bei Behandlung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff und nachherigem Erwärmen entsteht dieselbe Lösung wieder, die sich so lange nicht zersetzt, als Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit vorhanden ist, es aber nach Entfernung desselben unter Bildung des gleichen Absatzes und unter denselben Bedingungen thut. — Chlor durch die Flüssigkeit geleitet, fällt sogleich ein rothes Pulver, in welchen eine gewisse Menge Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist.

Aus der durch Aether und Alkohol erschöpften Rinde nehmen kohlensaure Alkalien äusserst wenig auf, daher eine verdünnte Lösung von Aetzkali angewandt wurde. Die erhaltene dunkelbraunrothe Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure gefällt. Es entsteht ein voluminöser, rothbrauner Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit besitzt kaum noch eine gelbe Farbe und hinterlässt beim Verdampfen nur Spuren organischer Materie. Der Niederschlag ist vollkommen unlöslich in Aether, kaum etwas in kochendem Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Er wurde zur Entfernung etwas beigemengter Kieselsäure und zur weiteren Reinigung mehrmals in Alkohol gelöst und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Er ist dann reines Phlobaphenhydrat. Frisch aus seiner alkalischen Lösung gefällt scheint er leichter löslich in Wasser, so wie in Essigsäure. Eingetrocknet wird er sogar etwas schwer löslich in Alkohol und fast ganz unlöslich in Wasser u. Essigsäure auch beim Erhitzen. In allen Mineralsäuren ist er unlöslich. Baryt- und Kalksalze schlagen ihn aus einer ammoniakalischen Lösung mit rothbrauner Farbe vollständig nieder.

Die durch alle Lösungsmittel erschöpfte Borke hinterlässt ein Skelett von hellbrauner Farbe, geschmack- und geruchlos, zähe, etwas fasrig und biegsam, brennbar. Bei 150° getrocknet wurde seine Zusammensetzung gefunden:

C	52,08	52,20	34	52,20
H	5,52	5,61	21	5,30
O	42,40	42,19	21	42,50

Die rohe Rinde (vor der Behandlung mit Lösungsmitteln) giebt an Wasser sehr wenig einer gerbsäureähnlichen Substanz ab, die Lösung ist gelblich gefärbt, wird an der Luft etwas dunkler, färbt Eisenchlorid dunkelgrün. Hingegen nach der Behandlung mit Aether liefert Wasser eine tief dunkelroth gefärbte Flüssigkeit, die sich an der Luft sehr rasch theilweise zersetzt und einen rothbraunen Absatz bildet, der sich in kochendem Wasser fast gar nicht mehr auflöst. Dieser Absatz bildet nach mehrmaligem Auswaschen mit kochendem Wasser ein rothbraunes Pulver, löslich in Alkohol und Alkalien, dessen Zusammensetzung, bei 100° C. getrocknet, sich ergab:

C	57,38	57,62	20	57,70
H	4,40	4,51	9	4,27
O	38,22	37,87	10	38,03

Digitized

Auch nach dem Behandeln des Absatzes mit Ammoniak und Wiederfällen durch Schwefelsäure, wurde dieselbe Zusammensetzung wieder gefunden.

Rinde von *Platanus acerifolia W.* Zur Untersuchung wurde die Rinde genommen, die sich von selbst vom Stamme der Platanen ablöst, von den anhaftenden Unreinigkeiten befreit und gröblich gepulvert den verschiedenen Lösungsmitteln unterworfen.

Aether liefert eine hellgelbe Flüssigkeit, die beim Abdampfen eine beträchtliche Menge eines gelblichen Pulvers hinterlässt. Dieses mit verdünntem Kali gekocht, um es von etwas beigemengtem Farbstoffe zu befreien, dann zur weitern Reinigung in Aether aufgelöst und eingetrocknet, stellt ein gelblich weisses, amorphes Pulver dar, ohne Geruch und Geschmack. In Wasser ist dasselbe unlöslich, löst sich leicht und vollständig in Alkohol und Aether, nicht in Kali, lässt sich nicht verseifen. Beim Erhitzen in wässrigem Ammoniak löst es sich jedoch schwierig, auf und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig und gelatinös wieder ab. In Säuren ist es ganz unlöslich. Schmilzt bei ungefähr 180° C. zu einer gelben, ölartigen Flüssigkeit und verbrennt unter Entwicklung eines aromatischen Geruchs mit heller, russender Flamme. In einer Retorte erhitzt, geht bei ungefähr 200° C. ein gelbes Oel über und zurück bleibt eine beträchtliche Menge Kohle. Enthält 79,6 C, 11,0 H. Alkohol und Wasser nehmen aus der mit Aether erschöpften Rinde nichts mehr auf.

Die durch eine verdünnte Lösung von Kali erhaltene braunrothe Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure gefällt, es entsteht ein flockiger, rothbrauner Niederschlag von Phlobaphenbihydrat, dessen Eigenschaften dieselben sind, wie die des einfachen Hydrats. — Das zurückbleibende Skelett besitzt die grösste Aehnlichkeit mit dem der Kieferrinde und gleiche Zusammensetzung, nämlich: 51,8 C, 5,5 H.

Rinde der *China flava.* Die gröblich gepulverte Rinde wurde mit Aether erschöpft, der eine geringe Menge eines gelben, durchscheinenden, fettartigen Körpers, nebst Spuren von Chinin auszog und dann mit Alkohol behandelt. Dieser giebt eine dunkelbraunrothe Auflösung; sie wurde so weit abgedampft, als sie noch eine klare, möglichst concentrirte Flüssigkeit darstellte und dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser versetzt; es entsteht ein starker rothbrauner Niederschlag, der filtrirt und gut ausgewaschen wurde. Das Filtrat enthält eine verhältnissmässig grosse Quantität Chinin; es wurde mit kohlensaurem Natron gefällt und der Niederschlag mit Alkohol behandelt, wo sodann reines Chinin erhalten ward. Der auf dem Filter gebliebene rothbraune Rückstand löst sich zum Theil in Ammoniak auf.

Der in Ammoniak unlösliche Theil stellt ein braunrothes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, ist in Schwefelsäure und Salzsäure nicht löslich, etwas löslich in Essigsäure, unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Nicht schmelzbar. Verbrennt mit Flamme und hinterlässt viel Kohle. Er wurde zu weiterer Reinigung mehrmals mit Alkohol behandelt und dann der Analyse unterworfen; sie gab: 64,68—65,24 C, 6,16—6,20 H.

Digitized by Google

Die ammoniakalische Lösung wurde mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag getrocknet; dieser ist jetzt in Alkohol nur noch theilweise löslich. Der unlösliche Theil ist Phlobaphen. Der lösliche Theil stellt nach dem Eintrocknen eine schwarze, glänzende Masse dar, die ein rothbraunes Pulver giebt. Löst sich nicht mehr in Ammoniak, nicht in Mineralsäuren, sehr wenig in Essigsäure und gar nicht in Wasser, nur in kochendem Alkohol löst sie sich noch vollständig auf, jedoch auch nicht leicht. Das Verhalten ist wie das des vorigen Körpers, so wie die Zusammensetzung dieselbe ist, nämlich:

C	64,75	21	65,21
H	6,26	12	6,13
O	28,99	7	28,66

Die mit Alkohol erschöpfte Rinde wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt und die braunrothe Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag ist Phlobaphenhydrat.

Rinde von *Betula alba*. Aufgeborstene Borke von einem alten Baume, am untern Theile des Stammes, wurde, nach gehöriger Reinigung ihrer Oberfläche, als gröbliches Pulver den successiven Lösungsmitteln unterworfen. Die Borkenstücke sind von rothbrauner Farbe, mit einer weissen, harzigscheinenden Substanz körnig durchmengt, hart und zerreiblich. Wasser ist vor der Behandlung mit Aether, wie bei der Kieferrinde, fast ohne Einwirkung auf die Rinde, während aus der mit Aether ausgezogenen Borke schon kaltes Wasser eine beträchtliche Menge einer braunrothen Substanz aufnimmt.

Die durch die Behandlung mit Aether erhaltene gelbe Flüssigkeit, deren Farbe in concentrirtem Zustande gelbroth ist, lieferte beim Eindampfen eine amorphe, gelbe Masse, die in kaltem Alkohol fast unlöslich ist, in kochendem sich löst, beim Erkalten aber sich wieder ausscheidet. Kochendes Wasses löst sie nicht, färbt sich jedoch gelbroth, reagirt dann etwas sauer und hinterlässt beim Eindampfen einen geringen, gelben Rückstand, der sich in Wasser wieder löst. Nach mehrmaligem Auskochen der Substanz mit Wasser stellt sie eine sprödere, gelblich weisse, amorphe, körnige Masse dar, leicht löslich in Aether zu einer gelben Flüssigkeit, schwerlöslich in Alkohol, und beim Erkalten sich daraus wieder abscheidend; unlöslich in verdünnten Alkalien, nicht verseifbar; beim Verbrennen entwickelt sie einen schwach aromatischen Geruch; sonst geruch- und geschmacklos; beim Reiben elektrisch; schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur zu einer gelben, ölartigen Flüssigkeit; die Analyse liefert 80,0 C, 10,2 H.

Diese Zusammensetzung, so wie die übrigen Eigenschaften dieses Körpers nähern sich sehr denen des aus dem ätherischen Auszuge der Platanenrinde erhaltenen.

Die durch Aether erschöpfte Rinde liefert bei der Behandlung mit Alkohol und nachherigem Verfahren wie bei der Kieferrinde, als Hauptbestandtheil Phlobaphen, und die Ausziehung mit Kali Phlobaphenhydrat. (*Ann. der Ch. u. Ph. LI. p.* 63—80.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Roche's *Oleum phosphorato-camphoratum rubrum*, welches in Holland als Einreibung einen grossen Ruf gegen Keuchhusten hat, lässt sich nach Sass so nachahmen, dass man 8 Unzen Olivenöl durch etwas Alkanna roth färbt, decantirt, darin 8 Gr. Phosphor, ½ Drachme Kampher, ½ Drachme Kümmelöl u. 1 Unze Terpenthin auflöst. Auch gegen Rheumatismen u. locale katarrhalische Affectionen soll es sich sehr wirksam erwiesen haben. (*Buchn. Rep. XXV. p.* 242—243.)

Veränderung des Chlorgases durch Licht. Wenn man nach Draper Chlorgas längere Zeit der Einwirkung des directen Sonnenlichts aussetzt, so erlangt es die Fähigkeit, sich nun auch im Dunkeln und ohne Erwärmung mit Wasserstoffgas zu Salzsäure zu vereinigen. (*Jahresber. XXII. p.* 57.)

Farbenveränderung der Galle. Nach Platner erleidet Galle die allmälige Farbenveränderung in grün und roth auch dadurch, dass man ihre weingeistige Lösung an die Luft stellt. Salpetersäure bewirkt die Erscheinung noch schneller und zersört zuletzt den Farbstoff — welchen P. stickstoffhaltig, also vom Blattgrün verschieden, fand — vollständig. (*Ann. d. Ch. u. Ph. LI.* p. 110—111.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apotheken-Verkauf.

Zum öffentlichen Verkauf der mir zugehörigen, in der lebhaftesten Gegend unter den Lauben zu Marienburg in Westpreussen, unweit Danzig, belegenen privilegirten Apotheke, „zum goldnen Adler", früher dem Herrn H. Maschke gehörig, ist ein Termin auf Montag den 9. December d. Jahres, Vormittags 11 Uhr, in der genannten Apotheke angesetzt, zu welchem cautions- und zahlungsfähige Kauflustige eingeladen werden.

Marienburg, den 1. Novbr. 1844.

Friedr. Heinr. Quandt.

Erschienen ist:

Jonathan Pereira's

Handbuch der Heilmittellehre.

Nach dem Standpunkte der deutschen Medicin bearbeitet

von

Rudolf Buchheim.

In 2 Bänden (10—12 Lieferungen) mit vielen in den Text gedruckten Holzschnitten.

Erste Lieferung. gr. 8. 20 Ngr.

Leipzig, im November 1844. ***Leopold Voss.***

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

(*Nebst einer Bücheranzeige v. Lippert u. Schmidt in Halle.*)

Pharmaceutisches Central Blatt.

17. Novbr. 1844. № 52.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Einige Versuche über die Nelkenwurzel (*rad. Caryophyllatae*), von A. BUCHNER sen. — Untersuchungen über das Purree (*Jaune indien, indian yellow*), von O. L. ERDMANN und von STENHOUSE. (Schluss.) — Versuche über die Löslichkeit einiger Salze, von POGGIALE. — Ueber krystallisirte Galle (kryst. gallensaures Natron), von PLATNER.

KL. MITTH. Verhalten der Quecksilberoxydsalze zu Gallustinctur, nach FRICKHINGER. — Darstellung der Quecksilbersalbe, nach OROSI. — Wassergehalt der Schwefelsäure. — Neues Chinaalkaloid?

Einige Versuche über die Nelkenwurzel (*rad. Caryophyllatae*), von A. BUCHNER sen.

Nach einer dem Verf. mitgetheilten Notiz hat KRÜGER in Rostock vor mehrern Jahren bei einigen nicht weiter verfolgten Versuchen über diesen Gegenstand folgende Beobachtungen gemacht:

Wenn das *Decoctum radicis Caryophyllatae* so lange mit Bleiessig versetzt wird, als noch Fällungen entstehen, die abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas vom Bleigehalte befreit und durch Verdunstung eingeengt ist, so färbt sich dieselbe mit Schwefelsäure rothbraun; diese Erscheinung erinnert an Salicin oder einen analogen Pflanzenstoff.

Wenn ein concentrirtes Decoct der Nelkenwurzel mit fein geschlämmtem kohlensauren Bleioxyd 24 Stunden hindurch digerirt, die abfiltrirte Flüssigkeit zur Beseitigung des vorhandenen Bleies mit Schwefelsäure behandelt, und der Ueberschuss der letztern durch kohlensauren Baryt entfernt ist, so scheiden sich beim Verdunsten derselben braunröthliche blättrige Salzmassen auf denselben schwimmend ab, welche schwierig auflöslich sind im kochenden Wasser, und damit eine bräunliche Flüssigkeit geben, die sich durch Thierkohle völlig entfärben lässt. Nach Verdunstung der Flüssigkeit bleibt nur eine geringe Menge einer weissgrauen pulvrigen Substanz zurück, welche im Wasser schwer löslich ist, mit Salzsäure eine auflösliche Verbindung

einzugehen, aber in Schwefelsäure unauflöslich zu sein scheint. Wenn die von der blättrigen Salzmasse abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz verdunstet wird, so setzt sich nach mehrtägiger Ruhe eine salzähnliche Substanz zu Boden, welche in Wasser schwer löslich ist und von Säuren and Alkalien nicht aufgenommen zu werden scheint.

Wenn man das gröbliche Pulver der Nelkenwurzel mit der vierfachen Gewichtsmenge dest. Wassers, welchem 1/40 von dem Gewicht der Wurzel concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt war, 24 Stunden hindurch digerirt, dann colirt und auspresst, und die Flüssigkeit mit so viel Kalkmilch versetzt, dass sie schwach alkalisch reagirt, so findet man in dem Niederschlage von schwefelsaurem Kalk eine in Weingeist auflösliche organische Substanz, welche sich beim Verdunsten des Weingeistes als eine klebrige Masse ausscheidet, die sich austrocknen und zu einem gelblichbräunlichen Pulver zerreiben lässt. Diese Substanz enthält kein Alkaloid; sie ist sehr hygroskopisch und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure rothbraun. Auf Platinblech erhitzt zerfliesst sie zuerst, dann bläht sie sich auf, fängt Feuer und verbrennt mit lebhafter Flamme; sie hinterlässt eine weisse Asche, welche nichts anderes als kohlensauren Kalk zu enthalten scheint.

Aus Trommsdorff's frühern Versuchen geht nur ein Gehalt an äth. Oel, an Gerbstoff, braunem Extract und Harz hervor. Melandri und Moretti fanden ausserdem Gallussäure. Des Verf. gegenwärtige Versuche erstreckten sich auf die Ausmittlung dieser Säure und eines etwa vorhandenen eigenthümlichen Bitterstoffs. In ersterer Beziehung zeigte sich bald, dass man, wenn man die Wurzel mit Kalkhydrat mengt und dann mit Wasser auszieht, allen Gerbstoff von Kalk zurücklässt und eine Lösung erhält, in der sich durch Eisensalze keine Spur von Gallussäure nachweisen lässt. Dagegen gelang die Darstellung eines Geumbitters auf folgende Weise:

Möglichst fein zerschnittene Nelkenwurzel wurde mit dem dritten Theile ihres Gewichts Kalkhydrat vermengt und mit Weingeist von 41 p. c. Gehalt bei mässiger Digestionswärme ausgezogen. Der blass weingelbe Auszug wurde filtrirt und durch Destillation von dem Weingeiste befreit. Der auf diese Weise concentrirte Auszug war noch immer blassgelb, von einem eigenthümlichen faden Geruch und einem ekelhaft bittern Geschmack; die Flüssigkeit reagirte alkalisch und war frei von aller Gerbsäure.

Beim Abdampfen dieser in wässrigem Weingeiste löslichen Kalkverbindung erhielt man einige prismatische Kryställchen eines Kalisalzes, nebst einer bräunlichgelben schmierigen, sehr bitter schmeckenden Masse. Diese wurde mit höchst rectificirtem Weingeist bei Digestionswärme ausgezogen, und die blassgelbe Solution warm filtrirt. Das Filtrat wurde in der Kälte gallertartig, ohne sich zu trüben; diese Gallerte zeigte unter dem Vergrösserungsglase nichts Krystallinisches und besass einen rein bittern, keineswegs ekelhaften, zugleich etwas weingeistigen Geschmack. Sie schien nichts anders zu sein, als das Alkoholat des mit Kalk verbundenen Geumbitterstoffs; der

Temperaturgraden von 0 bis etwa + 15° R. konnte man sie in einem gutverkorkten Fläschchen mehrere Wochen lang aufbewahren, ohne dass sie eine Veränderung erlitt; als man sie aber bis etwa zu + 50° R. erwärmte, zerfloss sie zu einer klaren Flüssigkeit, welche dann beim Abkühlen nicht mehr gelatinirte. Mit Oxalsäure gab sie einen reichlichen Niederschlag von oxalsaurem Kalk, und das Geumbitter blieb im Weingeiste aufgelöst.

Als die Verbindung des Geumbitters mit Kalk, welche in wässrigem Weingeiste aufgelöst war, zur Verdunstung des Weingeistes in einem Porcellanschälchen gelind erwärmt wurde, erhielt man eine bräunlichgelbe, sehr bitter schmeckende Masse von extractartiger Beschaffenheit. Bei Behandlung dieser Kalkverbindung mit Wasser schied sich ein gelblichweisses Pulver A aus. — Was das Wasser aufgelöst hatte, stellt eine weingelbe, neutrale, sehr bitter schmeckende Flüssigkeit B dar, welche viel Kalk enthielt und sich in allen Verhältnissen mit Alkohol mischen liess. Als man aus der wässrigen Auflösung dieser Verbindung des Geumbitters den Kalk mit Oxalsäurelösung abzuscheiden anfing, gehörten nur wenige Tropfen der letztern dazu, um der Flüssigkeit sogleich eine saure Reaction zu ertheilen, bevor noch der Kalk vollständig abgeschieden war, diess rührt von etwas Chlorcalcium her. Der Kalk wurde nun möglichst vorsichtig und langsam gefällt; der Kalkniederschlag war sehr reichlich. Die davon abfiltrirte gelbe, bitter schmeckende und sauer reagirende Flüssigkeit versetzte man mit kohlensaurem Bleioxyd und dampfte sie bei gelinder Wärme zur Trockne ab. Man erhielt eine amorphe gelbe Masse, welche in kalter Luft bald wieder weich wurde, mithin Wasser anzuziehen schien, und in 90 procentigem Alkohol nur theilweise auflöslich war. Eine Probe dieser blassweingelben weingeistigen Auflösung mit salzsaurem Kalk geprüft, wurde nicht getrübt, es war also keine Oxalsäure vorhanden. Eine andere Portion wurde bei gelinder Wärme abgedampft, wobei man eine bräunlichgelbe dickliche klare Masse von Honigconsistenz erhielt, welche keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, im Gegentheile beim Erkalten Feuchtigkeit aus der Luft anzog und zerfloss. Diese Masse besass neben dem bittern zugleich einen deutlich süsslichen Geschmack, was eine von dem hinzugefügten kohlensauren Blei entsandene, in Alkohol lösliche Bleiverbindung vermuthen liess. In der That war auch leicht Blei u. Essigsäure nachzuweisen.

Die ganze Masse wurde nun wieder in Wasser gelöst, wobei sich eine weisse flockige Substanz abschied, durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas von allem Bleigehalte befreit, dann sogleich sammt dem erzeugten Schwefelblei abgedampft. Die etwas schmierige schwarze Masse zog man wieder mit Alkohol aus und liess das Filtrat bei gelinder Wärme verdunsten. Dadurch erhielt man ein honiggelbes klares weiches Extract von sehr bitterm Geschmack, welches sich bei einer Wärme von 68° R. nicht vollkommen austrocknen liess, sondern schmierig blieb und beim Erkalten aus der Luft Wasser anzog; es war völlig neutral und löste sich in kaltem Wasser nicht vollkommen,

Digitized by Google

indem sich gelbliche Flocken abschieden, die aber in einer grössern Menge kochenden Wassers ebenfalls aufgelöst wurden.

Aus dieser blassgelben völlig neutralen wässrigen Lösung wurde der Bitterstoff durch stärkere Säuren, wie durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Gerbsäure, weiss präcipitirt, und diese Niederschläge waren alle sowohl in Alkohol, als auch in ätzendem Ammoniak, leicht und vollkommen löslich. Als der mit Salpetersäure erzeugte Niederschlag mit Säure-Ueberschuss zum Kochen erhitzt wurde, löste er sich wieder auf, und diese Solution hatte eine lebhaft gelbe Farbe.

Was die Kalkverbindung des Bitterstoffs bei der Behandlung mit kaltem Wasser unauflöslich zurückgelassen, und was mit A bezeichnet wurde, war nichts anderes als dasselbe Geumbitter mit weniger Kalk verbunden. Es war ein gelblichweisses geruchloses Pulver, welches einen schwach bitterlichen Geschmack besass und bei mässigem Erwärmen zu einer harzähnlichen, gelblichbraunen und nach dem Erkalten leicht zerreiblichen Masse zusammenschmolz, in der Weingeistflamme leicht Feuer fing und mit heller Flamme verbrannte, mit Hinterlassung des Kalkes. — In vielem kochenden Wasser war dieses harzartige Geumbitter auflöslich, und diese sehr verdünnte Solution besass einen rein bittern Geschmak, war farblos, völlig neutral und gab mit Oxalsäure einen weissen flockigen Niederschlag. Vom Alkohol wurde dieses harzähnliche Geumbitter sehr leicht und in grosser Menge aufgelöst; auch diese alkoholische Solution gab mit Oxalsäure einen weissen Niederschlag; mit Eisenchlorid erlitt sie keine Veränderung. In gewöhnlichem Aether zeigte es sich ebenfalls löslich, jedoch weniger als in Alkohol. Auch von verdünnter Kalilauge wurde es kochend aufgelöst; Salzsäure präcipitirte das Geumbitter aus der alkalischen Lösung in Gestalt weisser Flocken.

Aetherextract der Nelkenwurzel. Dieses (der Verf. erhielt 2 p. c. der lufttrocknen Wurzel, und hält diese Form für sehr empfehlenswerth) ist sehr weich, fast ölig, gelblichgrün; es enthält Gerbstoff (eisenbläuenden; die Wurzel enthält im Ganzen etwa 3 p. c.). Geumbitter, ätherisches Oel (negativer Natur, leicht an Kalk zu binden, aber durch Schwefelsäure wieder mit seinen eigenthümlichen Gerüchen zu befreien), ein fettes Oel und ein in kaltem Alkohol unlösliches Unterharz.

Aus der mit Aether erschöpften Wurzel zieht Alkohol von 80 p. c. etwa noch 14 p. c. eines braunrothen, süsslich herben Extracts aus; dasselbe enthält neben Gerbstoff noch Zucker (der wässrige Aufguss der Wurzel ist gährungsfähig) und einen in Wasser unlöslichen okergelben harzartigen Farbstoff, vielleicht erst aus der Gerbsäure entstanden. Das Alkoholextract der Wurzel ist auch ein gutes, aber weniger aromatisches und mehr adstringirendes Präparat.

Von den Salzen der Wurzel, deren Basis hauptsächlich Kalk und nur wenig Kali ist, ist die Gegenwart des Ammoniaks und der Essigsäure besonders zu bemerken. Von jenem hat sich der Verf. öfters überzeugt, theils bei der Bereitung der Verbindung des Geumbitters mit Kalkhydrat, wobei das Ammoniak sehr wahrnehmbar verflüchtigte, theils bei der Darstellung einer analogen Barytverbindung.

Digitized by Google

wobei er Barytwasser anwendete, und theils als er das mit destillirtem Wasser durch Infusion bereitete Nelkenwurzelextract in einem Kölbchen mit ätzender Kalilauge erwärmte, wobei sich das Ammoniak entwickelte. Die Essigsäure wurde auf folgende Weise durch Destillation abgeschieden: Der mit Kalkhydrat und Wasser aus der Wurzel dargestellte alkalische Auszug zur Trockne abgedampft, dann mit Alkohol ausgezogen, gab beim Verdunsten des Alkohols eine fast weisse undeutlich krystallisirte Salzmasse aus essigsaurem und geumbittersaurem Kalk, welche mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Farbe annahm und Essigsäure von sich gab. Auch wurde der mit Kalkhydrat dargestellte Auszug der Nelkenwurzel mit Oxalsäure zersetzt, und die vom Kalkniederschlag abfiltrirte, bitter schmeckende und stark sauer reagirende Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd im Ueberschuss versetzt und bei gelinder Wärme abgedampft. Man erhielt auf diese Weise zweierlei Bleisalze, nämlich ein in kaltem Wasser und Weingeist leicht lösliches gelbgefärbtes, welches ausser dem Geumbitter auch Essigsäure enthielt, die durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und aus einem tubulirten Retörtchen abdestillirt wurde. Das zweite Bleisalz war in wässrigem Weingeist unauflöslich, es wurde aber von kochendem Wasser aufgelöst. Diese heiss filtrirte Auflösung hatte nach dem Erkalten nur wenige prismatische Kryställchen abgesetzt, welche äpfelsaures Bleioxyd zu sein schienen; salpetersaures Silber erzeugte in dieser Solution einen reichlichen Niederschlag, welcher zum Theil in verdünnter Salpetersäure auflöslich war, und zum Theil in käsiger Gestalt unauflöslich zurückblieb, mithin Chlorsilber war. Auch das wässrige *Extractum Gei urbani* in destillirtem Wasser aufgelöst, gab mit salpetersaurem Silber einen reichlichen schmutziggelben Niederschlag, der mit Hinterlassung von Chlorsilber von der Salpetersäure nur zum Theil aufgelöst wurde. (*Buchn. Rep. XXXV. p.* 169—201.)

Untersuchungen über das Purree (*Jaune indien, indian yellow*), von O. L. Erdmann und von Stenhouse.

(Schluss.)

Ueber die Salze der Euxanthinsäure giebt Erdmann folgende Notizen:

Das Ammoniaksalz bildet kleine, flache, stark glänzende, blassgelbliche, in Alkohol (wie das Kalisalz) unlösliche, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzlösungen gelbe Niederschläge, welche in Wasser löslich, in der Mutterlauge aber unlöslich sind.

Schwefelsaure Magnesia giebt damit keinen Niederschlag, ausser bei Gegenwart von freiem Ammoniak.

Chlorcalcium und Chlorbaryum geben gelblichweise, gelatinöse Niederschläge, die sich beim Sieden der Flüssigkeit auflösen,

Digitized by Google

beim Erkalten wieder in gallertartiger Form niederschlagen. Beim Auswaschen lösen sie sich allmälig in kaltem Wasser. Es gelang nicht, den Rückstand von der Fällung mit Chlorbaryum, der beim Trocknen gelb wurde, von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Mit essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd erhält man gelbe, je nach Concentration und Temperatur der Flüssigkeit bald mehr, bald weniger flockige, bald heller, bald dunkler gelb gefärbte Niederschläge, die in Wasser weniger löslich zu sein scheinen als die übrigen ähnlichen Fällungen.

Quecksilberchlorid giebt anfangs keine Fällung, nach längerer Zeit bildet sich ein schwacher gelblicher Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Nickeloxyd und schwefelsaures Manganoxydul geben citronengelbe Niederschläge.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt zuerst einen weissen Niederschlag, der aber bald grünbraun, zuletzt fast schwarz wird.

Schwefelsaures Eisenoxyd giebt eine schwarzgrüne Fällung.

Salpetersaures Silberoxyd bildet einen gelblichen, gelatinösen Niederschlag, der sich beim Waschen in kaltem Wasser löst und am Lichte braun wird.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt mit dem euxanthinsauren Ammoniak einen im höchsten Grade gelatinösen gelben Niederschlag, der in der Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ganz unlöslich, in reinem Wasser aber ziemlich reichlich löslich ist und daher nicht ohne Verlust gewaschen werden kann. Bringt man in eine verdünnte Lösung des euxanthinsauren Salzes eine ebenfalls verdünnte Lösung des Kupfersalzes, so wird der Niederschlag zwar gallertartig, bringt man die Flüssigkeit aber zum Sieden, so fällt er bald pulvrig zu Boden. Sind dagegen die Lösungen concentrirt, so umhüllt der gallertartige durchscheinende Niederschlag die Tropfen des in die Lösung gebrachten Kupfersalzes in dem Grade, dass man die Entstehung eines Niederschlags kaum anders wahrnehmen kann, als durch das Erstarren der Flüssigkeit, welche die Beschaffenheit eines dicken Kleisters annimmt. Es ist fast unmöglich, den so gebildeten Niederschlag auszuwaschen, da er sich vollständig beim Waschen löst, ehe er alle anhängende Schwefelsäure verloren hat. Beim Trocknen wird der ausgepresste Niederschlag braun, zerrieben aber, nimmt er eine gelbe Farbe an.

Euxanthinsaure Magnesia bietet ein besonderes Interesse dar, theils insofern es der wesentliche Bestandtheil des Purree und des *Jaune indien* ist, theils auch wegen einer bei seiner Bildung wahrnehmbaren Krystallisationserscheinung.

Mischt man eine Auflösung von Chlormagnesium mit so viel Salmiak, dass sie durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, setzt sie zu einer Auflösung von euxanthinsaurem Ammoniak und fügt eine gewisse Menge von reinem oder kohlensaurem Ammoniak hinzu, so erhält man einen voluminösen schleimigen gelben Niederschlag, der, unter dem Mikroskope betrachtet, durchaus amorph erscheint. in diesem Zustande ist der Niederschlag in der Flüssigkeit, sobald dieselbe

Digitized by Google

zum Sieden gebracht wird, vollkommen löslich. Diese Löslichkeit behält indessen der gelbe Niederschlag nur sehr kurze Zeit; nach einigen Minuten schon hat er sein Ansehen verändert, er wird flockig und nimmt eine tiefere, mehr ins Orange geneigte Farbe an. Betrachtet man ihn jetzt unter dem Mikroskope, so findet man, dass die entstandenen Flocken aus Zusammenhäufungen von Krystallnadeln bestehen, die bisweilen in Fächerform, in andern Fällen zu Kugeln zusammengehäuft erscheinen, welche durch den leisesten Druck zwischen ein paar Glasplatten sich zu unzähligen, bald feineren bald stärkeren Nadeln zertheilen lassen. Bisweilen hat E. auch die Erscheinung in Reagenzgläsern beim Vermischen etwas concentrirter Auflösungen in der Weise eintreten sehen, dass sich zunächst der gelbe schleimige Niederschlag bildete; dieser wurde nach einigen Augenblicken orange und in dem Maasse gallertartig, dass das Glas umgekehrt werden konnte, ohne dass etwas ausfloss. Nach Verlauf einiger Minuten bis einer Viertelstunde verschwand dieser gallertartige Zustand, und es sank ein körniges, nicht mehr orangefarbenes, sondern nur dunkelgelbes Pulver nieder, das unter dem Mikroskope aus lauter Krystallen bestehend sich zu erkennen gab, während weder im ersten noch im zweiten Zustande des Niederschlags etwas Krystallinisches zu erkennen war. So wie der Niederschlag krystallinisch geworden ist, hat er auch aufgehört, in Wasser löslich zu sein; selbst bei anhaltendem Sieden lösen sich nur sehr kleine Antheile davon auf. Verdünnte Mischungen, aus welchen das Salz anfangs nicht niederfiel, so wie die siedend bereiteten Lösungen des amorphen Niederschlags geben nach einiger Zeit den Niederschlag als ein in siedendem Wasser kaum lösliches, körnig krystallinisches Pulver, dass unter dem Mikroskope prismatische Krystalle erkennen lässt, im Ansehen ganz mit denen des rohen *Jaune indien* übereinstimmend. Ungeachtet der krystallinischen Beschaffenheit dieses Niederschlags ist es doch nicht gelungen, denselben immer von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ausser dem oben beschriebenen Salze wurden in mehrern Bereitungen Niederschläge erhalten, die einen grössern Talkerdegehalt zeigten und zwar 9,75, 9,20 und 9,57 p. c. Talkerde enthielten. Wahrscheinlich wirkt ein zu grosser Ammoniakzusatz bei der Bereitung zersetzend auf das Präparat ein und entzieht demselben einen Antheil Säure. Die basisch-euxanthinsaure Talkerde scheint gebundenes Wasser zu enthalten; E. erhielt beim Erhitzen des lufttrocknen Salzes bis auf 150°, wobei es noch keine Spur von Zersetzung zeigt, 13,95 Wasser, was etwa 8 Atomen entspricht.

Wegen der im rohen Purree enthaltnen mechanischen Beimengungen konnte man nicht untersuchen, ob dieses Product wesentlich aus dem hier beschriebenen Salze oder aus einem noch mehr basischen besteht. Dem Ansehen nach, welches beide unter dem Mikroskope zeigen, sind sie nicht verschieden. Was das *Jaune indien purifié* anlangt, so enthält dieses weit mehr Talkerde; E. fand in einer Probe 46 p. c. derselben, wovon aber ein Theil als kohlensaure Magnesia dem Producte beigemengt sein musste. Das

reine Salz besitzt übrigens eine bei weitem glänzendere gelbe Farbe als die feinste Sorte des *Jaune indien*. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, scheint sich die Farbe desselben nicht im Geringsten zu verändern.

Euxanthon. Dieser indifferente Körper (Stenhouse erhielt ihn durch Erhitzung der unreinen Säure im Mohr'schen Sublimationsapparate, und bemerkt nur, das er neutral, in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren wenig löslich sei, und das seine alkoholische Lösung nur von bas. essigsaurem Blei gefällt werde) bildet sich nach Erdmann nicht blos beim Erhitzen der freien Euxanthinsäure, besonders des Blei- und Barytsalzes, in Form eines gelben, nadelförmigen Sublimats, sondern auch, wie schon oben erwähnt wurde, bei Behandlung von Euxanthinsäure mit concentrirter Schwefelsäure, oder mit Alkohol und Salzsäuregas. Am besten erhält man es, ohne kohlige Zersetzung, wenn Euxanthinsäure in einem Kölbchen im Luftbade bei 160 bis 180° erhitzt wird; dabei entwickelt sich Wasser und Kohlensäure. Nach einigen Minuten wird die geschmolzene Masse mit verdünntem Ammoniak behandelt, welches das Euxanthon ungelöst lässt und letzteres aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet bald ein gelbes krystallinisches Pulver, bald breite, blassgelbe Nadeln und Blättchen. In conc. Aetzammoniak ist es mit gelber Farbe löslich (scheidet sich aber beim Verdunsten ammoniakfrei ab), desgleichen in Kalilauge u. in siedenden Alkohol. Bei vorsichtiger Erhitzung lässt es sich unzersetzt sublimiren. Es ist gegen- Alkalien und Säuren indifferent. Es ist sowohl von Erdmann als von Stenhouse mit übereinstimmenden Resultaten analysirt worden:

	Erdmann.					Stenhouse.					
C	68,01	68,23	68,54*	68,31**	68,51***	67,95	67,92	68,20	13 = 975	68,42
H	3,60	3,57	3,58	3,65	3,68	3,59	3,62	3,73	4 = 50	3,51
O									4 = 400	27,96
									1425	100,00

Die Entstehungsweise des Euxanthons ist noch nicht ganz klar, da sich seine Formel aus der der Euxanthinsäure offenbar nicht durch blosse Abscheidung von Kohlensäure und Wasser erklären lässt. (Erdmann im *J. f. pr. Ch. XXXIII. p.* 190—209, Stenhouse in den *Annal. d. Ch. u. Ph. LI. p.* 423—431.)

Versuche über die Löslichkeit einiger Salze, von Poggiale.

Folgende Tabellen enthalten die Resultate mehrerer Versuchsreihen, in denen jeder Versuch 5 bis 6 Mal wiederholt worden ist, und die daher wohl zuverlässig sein müssen; bei folgender Temperatur lösen nämlich 100 Th. Wasser folgende Salze in den angegebenen Gewichtsprocenten:

---

* und ** Diese Analysen sind mit dem durch Salzsäure und Alkohol erhaltenen Euxanthon angestellt.

*** Durch Schwefelsäure gebildetes Exanthon.

Digitized by Google

Wärmegrade.	Schwefelsaure Thonerde.		Gewöhnlicher Alaun.		Ammoniak-Alaun.		Schwefelsaures Zinkoxyd.		Schwefelsaures Kupferoxdyd.		Gewöhnlicher Borax.	
	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	ry allisi .	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.
9°	31,36	86,85	2,10	3,90	2,62	5,22	43,02	115.22	18,20	31.61	1,49	2,83
+ 10°	33,50	95,80	4,99	9,52	4,50	9,16	48.36	138,21	20,92	36,95	2.42	4,65
20°	36,15	107,35	7,74	15,13	6,57	13.66	53,13	161.49	23,55	42,31	4,05	7,88
30°	40,36	127,63	10,94	22,01	9,05	19.29	58,40	190,90	26.63	48,81	6,00	11,90
40°	45,73	167,65	14.88	30,92	12,35	27,27	63,52	224,05	30 29	56,90	8,79	17,90
50°	52,13	201,36	20.09	44,11	15.90	36,51	68,75	263,84	34,14	65.83	12,93	27,41
60°	59,09	262,63	26,70	66,65	21,09	51.29	74.20	313.48	38 83	77,39	18,09	40,43
70°	66,23	348,18	35.11	90,67	26,95	71,97	79.25	369,36	45,06	94.60	24,22	57,85
80°	73,14	467,30	45,66	134.47	35,19	103,08	84,60	442,62	53,15	118,03	31,17	76,19
90°	80,83	678,81	58,64	209,31	50,30	187,82	89,78	533.02	64,23	156,44	40,14	119,66
100°	89,11	1131,98	74,53	357,48	70,83	421,90	95,03	653,59	75,35	203,32	55,16	201,43

Digitized by Google

Temperatur.	Kohlensaures Kali.		Kalisesquicarbonat.		Kalibicarbonat.	
	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.
0°	83,12	131,15	38,25	85,86	—	—
+ 10°	88,72	142,50	43,40	102,17	17,56	19,61
20°	94,06	153,70	48,02	118,22	20,73	23,23
30°	100,09	166,85	52,60	133,57	23,95	26,91
40°	106,20	180,07	57,13	154,54	27,05	30,57
50°	112,90	196,60	62,08	177,48	30,12	34,15
60°	119,24	212,35	66,90	202,48	33,36	37,92
70°	127,30	232,84	71,40	228,54	26,25	41,35
80°	134,25	252,57	76,19	259,93	39,57	45,24
90°	143,18	278,72	80,86	294,63	—	—
100°	153,66	311,85	85,50	234,22	—	—
135°	205,11	526,10	—	—	—	—

Temperatur.	Kohlensaures Natron.		Natronsesquicarbonat.		Natronbicarbonat.		Quecksilberchlorid.
	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.
0°	7,08	21,52	12,63	16,60	7,92	8,95	5,73
+ 10°	16,66	61,98	15,50	20,53	8,88	10,04	6,57
20°	25,93	123,12	18,30	24,55	9,84	11,15	7,39
25°	30,83	171,33	—	—	—	—	—
30°	35,90	241,57	21,15	28,48	10,80	12,24	8,43
40°	—	—	23,95	32,51	11,76	13,35	9,62
50°	—	—	26,78	36,66	12,72	14,45	11,34
60°	—	—	29,68	40,97	13,68	15,57	13,86
70°	—	—	32,55	45,30	14,64	16,69	17,29
80°	—	—	35,80	50,32	—	—	24,30
90°	—	—	38,63	54,77	—	—	37,05
100°	—	—	41,59	59,48	—	—	53,96
104°,6.	48,50	420,68	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Temperatur.	Kochsalz.	Temperatur.	Wasserfreier Gyps.	Temperatur.	Salpetersaures Natron.
— 15°	32,73	0°	0,205	— 6°	68,8
— 10°	33,49	+ 5°	0,219	0°	79,75
— 5°	34,22	12°	0,233	+ 10°	84,30
0°	35,52	20°	0,241	20°	89,55
+ 5°	35,63	30°	0,249	30°	95,37
9°	35,74	35°	0,254	40°	102,31
14°	35,87	40°	0,252	50°	111,13
25°	36,13	50°	0,251	60°	119,94
40°	36,64	60°	0,248	70°	129 63
50°	36,98	70°	0,244	80°	140,72
60°	37,25	80°	0,239	90°	153,63
70°	37,88	90°	0,231	100°	168,20
80°	38,22	100°	0,217	120°	215,30
90°	38,87				
100°	39,61				
109°,7	40,35				

Die wasserfreien Sesquicarbonate und Bicarbonate von Kali und von Natron sind natürlicherweise aus dem Rückstande von wasserfreiem Carbonat, nachdem alles Wasser daraus entfernt worden war, berechnet. Die Sesquicarbonate wurden durch Sieden der Bicarbonate erhalten. Die Salze, welche durch Zusammenkrystallisiren von 1 Atom Carbonat und 1 Atom Bicarbonat erhalten werden, besitzen nicht dieselbe Löslichkeit, welche aber nicht bestimmt wurde. (*Jahresbericht XXIV. p.* 149—154.)

Ueber krystallisirte Galle (kryst. gallensaures Natron), von Platner.

Frische Ochsengalle wird auf dem Wasserbade so viel als möglich zur Trockne verdampft, hierauf mit absolutem Weingeist ausgezogen und filtrirt, die filtrirte Lösung durch Kohle entfärbt, oder mit Zinnoxydulhydrat, oder gar nicht. Das Resultat war stets dasselbe. Die Gallenlösung wird einige Tage hingestellt, wobei sich noch etwas Schleim ausscheidet. Darauf filtrirt man von neuem und prüft mit absolutem Weingeist, bringt dieser in der Flüssigkeit eine Trübung hervor, so muss die Menge desselben vermehrt und nochmals filtrirt werden. Entweder leitet man nun in die Flüssigkeit einen Strom von salzsaurem Gas bis zur mässig sauren Reaction, oder man setzt eine gesättigte, weingeistige Auflösung von Kleesäure so lange hinzu, als ein Niederschlag entsteht. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, und

Digitized by Google

wenn man Salzsäure anwandte, diese durch Digeriren mit geschlämmtem Bleioxyd entfernt; hat man dagegen Kleesäure angewandt, so entfernt man ihren Ueberschuss durch kohlensaures Bleioxyd. Will man nun die Galle noch entfärben, und den Farbstoff zugleich für sich erhalten, so versetzt man die Flüssigkeit mit Zinnoxydulhydrat, nachdem sie vorher mit $^1/_4$ Wasser verdünnt worden ist, und erhitzt unter beständigem Umrühren bis zum Sieden. Der Farbstoff verbindet sich mit dem Zinn und schlägt sich nieder, während die Flüssigkeit gelb wird. Ist aller Farbstoff niedergefallen, so wird die Flüssigkeit von den Niederschlägen abfiltrirt. Der auf dem Filter bleibende, hellgrüne Niederschlag, der stellenweise auch ungefärbt ist, wird mit Wasser ausgewaschen, in eine Flasche gebracht und mit Weingeist, der mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt wurde, wiederholt geschüttelt, bis aller Farbstoff ausgezogen und der Niederschlag völlig weiss geworden ist. Man filtrirt und versetzt die durchgegangene schön grüne Flüssigkeit mit sehr viel Wasser und lässt sie einige Zeit stehen. Der Farbstoff scheidet sich dann in Flocken aus. Um diese zu sammeln, wird das Gefäss gelinde erwärmt. Der Farbstoff legt sich dann ziemlich fest an die Wände des Gefässes an, und die darüberstehende Flüssigkeit kann abgegossen werden. Der gesammelte Farbstoff wird wiederholt mit Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet und mit absolutem Aether von Fett befreit. Es stellt dann eine grüne, leicht zu pulvernde, harzartige Masse dar, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist. In Aether löst er sich schwer, und um so schwieriger, je weniger der Aether Weingeist enthält. Ist ohne Geruch und von etwas bitterlichem Geschmack. Unlöslich in Salzsäure und Schwefelsäure, aber leicht löslich in Kali und Ammoniak, wobei die grüne Farbe sich in eine gelbe umwandelt. Auch beim Erhitzen verblasst das Grüne und geht ins Gelbe über. Mit Kali erwärmt, entwickelt er Ammoniak.

Die von den Niederschlägen abfiltrirte Galle wird von den aufgelösten Metallen, Blei, Zinn, durch einen hineingeleiteten Strom von Schwefelwasserstoff befreit, wieder filtrirt und einige Zeit hingestellt, wobei sich meist, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt worden war, etwas Choloidinsäure ausscheidet, die von zersetzter Galle herrührt, daher denn auch gleichzeitig etwas Taurin entstanden ist. Man hebt die Gallenlösung von der Choloidinsäere ab und verdampft sie zur Trockne. Dieses muss zuletzt unter beständigem Umrühren geschehen. Die Flüssigkeit wird in der Wärme nie ganz fest, man darf sie aber nicht eher vom Wasserbade nehmen, als bis sie sich mit dem Glasstabe in lange, sogleich erstarrende und brechende Fäden ziehen lässt. Man kühlt dann die Abrauchschale ab und treibt die darin befindliche Masse zu Pulver, ehe sie Feuchtigkeit anziehen kann. Dieses Pulver löst sich jetzt in Wasser milchig auf, was von Choloidinsäure herrührt, die mit unzerlegter Galle in Verbindung ist. Man schüttet das Pulver in einen Glaskolben und setzt so viel absoluten Weingeist zu, als gerade nothwendig ist, um dasselbe in der Wärme aufzulö-

Digitized by Google

sen, wozu in der Regel ein gleiches Volumen hinreicht. Die Lösung wird dann mit einer grossen Quantität Aether übergossen, etwa dem 10- bis 15fachen Volumen, und einige Tage in einem verschlossenen Gefasse einer hohen, wo möglich wachsenden Kälte überlassen. Es bilden sich dann am Boden des Gefässes Krystalle, die mit einer gelben, nicht krystallinischen Masse (Choloidinsäure) vermengt sind. Ausserdem erscheinen aber an den Wänden des Gefässes und im Aether selbst, vollkommen farblose, weisse, sternförmig verbundene Krystallnadeln. Man giesst den Aether ab, löst den Rückstand abermals in Weingeist und giesst von neuem Aether darüber. Dieses kann man mehrmals wiederholen. Der abgegossene Aether wird gesammelt, mit absolutem Aether versetzt und wieder in die Kälte gestellt. Es schiessen dann noch mehr Krystalle an. Die so erhaltenen Krystalle sind vollkommen reine Galle, oder saures, gallensaures Natron. Sie haben einen süsslichen und hintennach bittern Geschmack. Lösen sich ausserordentlich leicht in Wasser und Weingeist. Selbst an der Luft zerfliessen sie augenblicklich, und können daher auch nur unter Aether oder in ihrer Mutterlauge aufbewahrt werden. Ihre Lösung ist neutral, die an der Luft zerflossenen Krystalle reagiren aber sehr deutlich sauer. Diese saure Reaction verschwindet aber auf den Zusatz von Wasser. Ihre Lösung wird nicht durch Bleizucker, aber sogleich durch Bleiessig und salpetersaures Silber weiss gefällt. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken darin in der Kälte keine Trübung, selbst wenn sie concentrirt sind.

Liebig fand aber, dass die von ihm übersendeten Krystalle durch Bleizucker gefällt wurden, wenn ihre saure Reaction vorher neutralisirt wurde. Er fand ferner, dass ihre wässrige Auflösung, die mit Salzsäure versetzt, in der Kälte sich nicht trübt, beim Erwärmen trüb wird und ölige Tropfen absetzt. Zusatz von Wasser machte sie weisslich trübe und fest. Wurde die Salzsäure hinweggenommen und alsdann Wasser aufgegossen, so löst sich der ölige Körper völlig auf und wird durch Salzsäurezusatz wieder gefällt. Dies Verhalten charakterisirt das gallensaure Natron (reine Galle). Wurde die Auflösung der Krystalle mit mässig concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so erhielt die Flüssigkeit die Farbe und das Ansehen einer alt gewordenen Galle.

Destillirt man den bei der Krystallisation verwendeten Aether nach Entfernung der Krystalle ab, so bleibt ein Körper zurück, der, nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, sich ganz wie Gmelin's Gallenharz verhält. Er ist getrocknet, spröde, leicht zu pulvern, und hinterlässt beim Verbrennen keine Asche. Unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist, woraus er durch Zusatz von Wasser milchig niedergeschlagen wird. Die Lösung röthet stark Lakmuspapier, treibt aus kohlensaurem Ammoniak und Natron Kohlensäure aus und geht damit in Wasser lösliche Verbindungen ein. Auch Aetzkali, Natron und Ammoniak lösen ihn auf. Aber nicht kohlensaures Kali. Concentrirte Salpetersäure löst ihn unter Entwicklung von rothen Dämpfen, Aufbrausen und bedeutender Erhitzung. In der Lösung be-

Digitized by Google

wirken dann Kalksalze eine Trübung, indem sich wahrscheinlich Kleesäure gebildet hat. Auch concentrirte Schwefelsäure löst ihn, wiewohl langsam, mit dunkelrother, fast schwarzrother Farbe auf. (*Ann. d. Ch. u. Ph. LI. p.* 105—111.)

Kleinere Mittheilungen.

Verhalten der Quecksilberoxydsalze zu Gallustinctur, nach Frickhinger. Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd giebt auf Zusatz von Gallustinctur sogleich einen orangefarbigen Niederschlag; bei Gegenwart von wenig freier Salpetersäure erscheint der Niederschlag erst nach längerer Zeit und besitzt nicht jene tiefe Pomeranzenfarbe, sondern fällt mehr ins Gelbe; bei Gegenwart von mehr freier Salpetersäure endlich entsteht gar kein Niederschlag. In einer solchen durch Salpetersäure klar gewordenen Flüssigkeit bringt Ammoniak eine prächtig violette Färbung hervor, welche aber sehr schnell in einen schmuzig braunen Niederschlag übergeht. Quecksilberchlorid zeigt mit Gallustinctur blos eine schwachgelbe Trübung, welche auf Zusatz von Aetzammoniak in einen rosafarbenen, endlich ins Blaurothe neigenden Niederschlag übergeht. (*B. Rep. XXXV. p.* 228—229.)

Darstellung der Quecksilbersalbe, nach Orosi. Wenn man auf die im Folgenden zu beschreibende Weise das aus seinen Lösungen frisch abgeschiedene Quecksilber mit Fett verreibt, so erhält man sehr rasch eine völlig von Kügelchen freie Salbe, die zwar etwas theurer zu stehen kommt, aber auch den Vortheil hat, nicht ranzig zu sein. Man löse 1 Pfund ätzenden Quecksilbersublimat in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers und vermische die filtrirte Solution mit Zinnchlorür im Ueberschusse unter Zusatz von Salzsäure; man schüttelt das Gemenge unter mässigem Erwärmen einige Zeit lang und lässt dann das höchst fein zertheilte graue Quecksilber absetzen. Nachdem die Flüssigkeit abgegossen ist, wird der Niederschlag mit warmem Wasser einige Mal gut ausgewaschen, mit Flusspapier abgetrocknet und mit der vorschriftsmässigen Quantität frischen Fettes vermengt. Die höchst feine Vertheilung, in welcher sich das präcipitirte Quecksilber befindet, macht, dass die Salbe sehr bald vollendet ist. Die einzige Schwierigkeit, welche bei dieser Methode begegnen kann, besteht darin, dass das präcipitirte graue Quecksilber leicht in glänzende Kügelchen zusammenfliesst, besonders wenn man den Niederschlag nach dem Abgiessen der Flüssigkeit zu lange stehen und trocknen lässt. Dieses Zusammenfliessen des Quecksilbers wird verhindert, wenn man die innere Wandung des Gefässes, worin das Quecksilber präcipitirt wird, mit Fett bestreicht. (*B. Rep. XXXV. p.* 232—234.)

Wassergehalt der Schwefelsäure. Wittstein macht wiederholt darauf aufmerksam, dass die käufliche englische Schwefelsäure von 66° B (1,84 sp. Gew.) nicht das Hydrat $SO_3 HO$ sei, sondern etwas mehr Wasser, etwa noch ½ Atom, enthalte. Zwei Säuren von 66° B (76,5 Beck) aus verschiedenen Fabriken gaben ihm 23,1—25,6 p. c. Wasser; 4 Pfund der letztern wurden erhitzt, bis 1 Pf. übergegangen war. Das Destillat wog 1,792 und enthielt 28,97 Wasser. Aus demselben krystallisirten bei einigen Graden unter 0 das

Digitized by Google

Hydrat der Schwefelsäure mit 31,27 Wasser, destillirte man von den Krystallen 1/8 ab, so enthielt der Rückstand noch 20,21 Wasser. Der Rückstand von der Destillation der käuflichen Schwefelsäure wog 1,852 (77° Beck) und enthielt 18,66 Wasser, ist also das erste Hydrat. Beim Destilliren zerfällt also die englische Schwefelsäure in Monohydrat und eine schwächere Säure. Eine bis 60° B in bleiernen Gefässen concentrirte Säure wog 1,726 (70° Beck) und enthielt 34,39 Wasser. — Die rauchende Schwefelsäure enthielt jetzt bei einem spec. Gew. = 1,854 (77° Beck) meist 16,37 Wasser (89,19 Monohydrat) und nur 10,71 wasserfreie Säure. (*B. Rep. XXXV. p.* 350–356.)

Neues Chinaalkaloid? Winckler hatte schon mehrmals in sogenannter gelber China, später auch in käuflichem Chinin, und endlich in einem krystallis. schwefelsauren Chinin von Merk Gelegenheit, die Anwesenheit einer in Aether unlöslichen Substanz zu bemerken, welche ein weisses und mattglänzendes neutrales schwefels. Salz und ein saures schwefels. Salz giebt, dessen Lösung auffallend blau ist. Sonst ist sie dem Chinin sehr ähnlich. Der Verf. hielt sie anfänglich für ein neues Alkaloid (Chinidin?). Aus neuern Versuchen von Merk und Zimmer scheint aber eher hervorzugehen, dass sie ein basisch schwefels. Salz ist, welches bei Fällung von Chininlösungen durch Alkalien von dem sich abscheidenden Chinin eingehüllt und der Zersetzung entzogen wird. Auch W. fand, dass die salzs. Lösung der Substanz Schwefelsäure enthalte. (*B. Rep. XXXV. p.* 392–397.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Folgende anerkannt vortreffliche Werke, welche als passende

WEIHNACHTSGESCHENKE FÜR APOTHEKER

anzuempfehlen sind, können durch alle Buchhandlungen bezogen werden.

Berthier, P., Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie. Nach dem Französischen bearbeitet und mit Zusätzen u. eigenen Erfahrungen vermehrt von C. M. Kersten. 2 Bde., mit 6 Kupfert. gr. 8. 1835. 36. 8 Thlr. 15 Ngr.

Biot, J. B., Lehrbuch der Experimentalphysik oder Erfahrungsnaturlehre. Durch Beschluss der Commission für den öffentlichen Unterricht als Lehrbuch in den öffentlichen Lehranstalten Frankreichs eingeführt. Zweite Aufl. der deutschen Bearbeitung. Mit Hinzufügung der neuern und einheimischen Entdeckungen von G. Th. Fechner. 5 Bde. gr. 8. Mit Biot's Bildniss und 23 Kupfertafeln. 1828. 1829. 4 Thlr.

Choulant, Ludwig, Tafeln zur Geschichte der Medicin nach der Ordnung ihrer Doctrinen. Von den ältesten Zeiten bis zum Schlusse des achtzehnten Jahrhunderts. gr. Fol. 1822. 1 Thlr. 25 Ngr.

— — Anleitung zur ärztl. Receptirkunst. Zweite, umgearbeitete Auflage. gr. 8. 1834. 18½ Ngr.

— — Anleitung zu dem Studium der Medicin. gr. 8. 1829. 26½ Ngr.

Davy, Humphry. Denkwürdigkeiten aus seinem Leben, herausgegeben von dessen Bruder John Davy. Deutsch bearbeitet von C. Neubert und eingeleitet von Rud. Wagner. Mit Davy's Portrait und einer Steindrucktafel. 4 Bde. 8. 1840. 5 Thlr. 15 Ngr.

Digitized by Google

Dulk, Fr. Ph., synoptische Tabelle über die Atomgewichte der einfachen u. mehrerer zusammengesetzter Körper. (Aus dessen Commentar zur preuss. Pharmakopöe). Vierte Auflage. 4. 1839. 22½ Ngr.

Friedländer, L. H., Vorlesungen über die Geschichte der Heilkunde. gr. 8. 1839. 2 Thlr. 15 Ngr.

Herschel, John F. W., Einleitung in das Studium der Naturwissenschaft. Nach dem Englischen von Dr. A. Weinlig. 8. 1836. 1 Thlr. 15 Ngr.

Hünefeld, Fr. L., physiologische Chemie des menschlichen Organismus, zur Beförderung der Physiologie und Medicin, und für seine Vorlesungen entworfen. 2 Thle. gr. 8. 1826. 27. 3 Thlr. 15 Ngr.

Jongh, L. J. de, die drei Sorten des Leberthrans in chemischer und therapeutischer Beziehung, vergleichend untersucht. Aus dem Lateinischen übersetzt und mit Zusätzen vermehrt. gr. 8. 1844. 24 Ngr.

Magendie, F., Vorschriften zur Bereitung u. Anwendung einiger neuen Arzneimittel, als: der Brechnuss, der Morphinsalze, der Blausäure, des Strychnins, des Veratrins, der Chinaalkalien, des Emetins, des Jodins, des Jodinquecksilbers, des Blaustoff-Kaliums, des Crotonöls u. m. a. Aus dem Französischen. Sechste, von neuem verbesserte u. verm. Auflage, besorgt u. mit Anmerkungen u. Zusätzen versehen, von G. Kunze. gr. 8. 1831. 18½ Ngr.

Pharmacopoea borussica. — Die Preussische Pharmakopöe, übersetzt und erläutert von Fr. Ph. Dulk. Vierte, verm. u. verb. Auflage. 2 Bde. Mit 1 Kpfrtfl u. Holzschnitten. gr. 8. 1839. 8 Thlr. 22½ Ngr. Schreibpapier 11 Thlr. 20 Ngr.

Radius, J., auserlesene Heilformeln zum Gebrauche für praktische Aerzte und Wundärzte. Mit Originalbeiträgen der berühmtesten klinischen Lehrer und Berücksichtigung der neuesten Bereicherungen der Arzneimittellehre herausgegeben. Zweite, umgearbeitete Auflage. 16. 1840. 1 Thlr. 25 Ngr.

Soubeiran, E., Anleitung zur Verfertigung künstlicher Mineralwässer und ähnlicher Compositionen. Aus dem Franz. übersetzt und durch Zusätze, so wie die Formeln der vorzüglichsten deutschen Mineralwässer vermehrt. Mit 1 Steindrucktafel. 8. 1840. 15 Ngr.

Thenard, L. J., Lehrbuch der theoretischen und praktischen Chemie. Nach der vierten und fünften französischen Ausgabe übersetzt und vervollständigt von G. Th. Fechner. 7 Bde. gr. 8. 1825—28. 32 Thlr.

Vogel, Jul., Beiträge zur Kenntniss der Säfte und Excrete des menschlichen Körpers im gesunden und kranken Zustande. 1r Bd. Anleitung zum Gebrauche des Mikroskopes, zur zoochemischen Analyse und zur mikroskopisch-chemischen Untersuchung überhaupt. Mit 3 Steindrucktafeln. gr. 8. 1841. 2 Thlr. 20 Ngr.

Weinlig, C. A., Lehrbuch der theoretischen Chemie. Zum Gebrauche bei Vorlesungen u. zur Repetition für Studirende. gr. 8. 1840. 4 Thlr. 10 Ngr.

Leipzig. **Leopold Voss.**

Bei **Aug. Schulz u. Comp.** in **Breslau** ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Die

Apothekenverhältnisse Preussens

nebst

Vorschlägen zu zeitgemässen Reformen derselben.

Von

L. Lips,

approbirtem Apotheker I. Classe.

Geh. Preis 5 Ngr.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

30. Novbr. 1844. № 53.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchung des Knoblauchöls, von THEODOR WERTHEIM. — Ueber die KIESOW'sche und andere Lebensessenzen, von A. BUCHNER sen. — Ueber englische Magnesia und *Magnesia usta off.*, von W. STEIN. — Ueber dryl und Idrialin, von BÖDEKER.

KL. MITTH. Vorkommen des Xanthicoxyd im Guano. — Vermeintliches Vorkommen des Mannits in den Queckenwurzeln. — Doppeltschwefelsaures Natron und Kali. — Zersetzung des Zuckers durch Eisenjodür.

Untersuchung des Knoblauchöls, von THEODOR WERTHEIM.

Um das Knoblauchöl, welchem der Knoblauch hauptsächlich seine gewürzhaften Eigenschaften verdankt, darzustellen, werden die zerstampften Zwiebeln von *Allium sativum* mit Wasser destillirt. Mit den ersten Antheilen des Wassers geht auch die grösste Menge des Oels über. Ein Centner liefert 3 bis 4 Unzen dieses unreinen Products. Es bildet eine dunkelbraungelbe, ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und von unangenehmem knoblauchartigem Geruche. Um dieses durch wiederholte Destillation zu reinigen, muss man sehr vorsichtig verfahren, denn erhitzt man es bis zum Siedpunkte (ungefähr 150° C.), so tritt plötzlich eine rasche Erwärmung ein, begleitet von einer unaufhaltsamen Zersetzung. Es entwickeln sich Dämpfe von unerträglichem, erstickendem Geruch, ohne dass Knoblauchöl übergeht, während eine schwarzbraune, klebrige Masse zurückbleibt. Schon bei etwa 140° C. wird das vorher braungelbe Oel allmälig tief dunkelgelb gefärbt. Man muss daher die Destillation im Wasser, oder noch besser im Kochsalzbade vornehmen, wobei das Oel, ohne dass es zum Sieden kommt, ziemlich rasch abdunstet. Das so gereinigte Oel ist leichter als Wasser und wird beim Sieden nicht zersetzt. Es ist blassgelb und riecht etwas weniger widrig als das rohe; nur die letzten Antheile sind tiefer dunkel gefärbt, gehen langsamer über als die frühern, und sind schwerer als Wasser. Es

Digitized by Google

bleibt eine dunkelbraune schwerflüssige, sehr widrig riechende Masse zurück. Die Menge des Rectificats beträgt etwa $^2/_3$ des rohen Products. Das rectificirte Knoblauchöl ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; von verdünnten Säuren wird es nicht verändert. Rauchende Salpersäure bewirkt eine stürmische Zersetzung; nach vollendeter Reaction enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure und Oxalsäure. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich gelblichweisse Flocken ab. Concentrirte Schwefelsäure löst das Oel mit purpurrother Farbe auf, welches beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausgeschieden zu werden scheint. Trocknes Chlorwasserstoffgas wird vom wasserfreien Oel in grosser Quantität absorbirt; die tief indigblaue Lösung wird durch Stehen an der Luft allmälig, durch Verdünnen mit Wasser fast augenblicklich entfärbt. Auflösungen von Salzen bewirken keine Veränderungen, ausser den Lösungen einiger Oxyde von edlen Metallen. Beim Erhitzen mit Aetzkali entwickelt sich kein Aetzammoniak, es ist also stickstofffrei. Mit Kalium bildet es viel Schwefelkalium. Eine Reihe von Analysen gab ziemlich abweichende Zahlenwerthe:

	I.	II.	III.
C	59,06	60,57	55,39
H	8,19	8,42	7,70

Es findet jedoch bei jeder dieser Analysen dasselbe relative Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff Statt, so dass, wenn man in jeder derselben, ein und dieselbe willkürlich angenommene Zahl für die gefundene Menge des Kohlenstoffs substituirt, und die proportionale Menge des Wasserstoffs sucht, sich auch für diesen fast genau derselbe Werth in jeder derselben ergiebt. Es verhält sich nämlich:

	C		H		C		H
1)	59,06	:	9,18	=	63,33	:	8,78
2)	60,57	:	8,42	=	63,33	:	8,80
3)	55,39	:	7,70	=	63,33	:	8,80

Die zahlreichen Schwefelbestimmungen ergaben sehr verschiedene Resultate, fast immer stellte sich jedoch ein Verlust an Hundert heraus, der einem Gehalt an Sauerstoff zugeschrieben werden musste. Es wurde durch diese Thatsachen wahrscheinlich, dass das rectificirte Knoblauchöl ein wechselndes Gemenge mehrerer Schwefelverbindungen und einer Sauerstoffverbindung eines und desselben Radicals sei.

Wirft man Stücke metallischen Kaliums in Knoblauchöl, das durch wiederholte Rectification möglichst gereinigt und über Chlorcalcium entwässert wurde, so sieht man dieselben sich bald mit einer leberbraunen Schicht bedecken. Es findet zugleich eine schwache Entwicklung von Gas Statt, welches mit blassblauer Flamme brennt. Destillirt man nach einiger Zeit, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, die Flüssigkeit rasch vom gebildeten Bodensatze ab, so erhält

Digitized by Google

man ein Destillat, welches auf Kalium keine Wirkung mehr äussert. Es ist farblos, beträgt etwa $^2/_3$ des rectificirten Knoblauchöls, und zeigt gegen Reagentien das oben angegebene Verhalten.

Es würde nicht gelingen, die Oxydation des Schwefels durch rauchende Salpetersäure zu bewerkstelligen, da die Einwirkung derselben mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt. Man kann diesem Uebelstande abhelfen, wenn man den Hals der Glashülse, in der sich das Oel befindet, parallel zum Körper derselben umbiegt. Die zum Sieden erhitzte rauchende Salpetersäure, in welche das so gestaltete Glaskügelchen eingetaucht wird, bewirkt nun ganz allmälig die vollständige Oxydation der heraustretenden Dämpfe des Knoblauchöls.

Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.				
C	63,01		63,43	6	=	455,07	66,33
H	9,07	8,78	8,72	5	=	62,40	8,68
S			27,23	1	=	201,16	27,99
						718,63	100,00

Untersucht man den Rückstand in der Retorte nach der Destillation über Kalium, so findet man in demselben eine bedeutende Menge Schwefelkalium, ausserdem noch eine geringe Menge einer organischen Substanz, die in Wasser unlöslich und in Aether schwer löslich ist. Es muss also in dem rectificirten Knoblauchöl noch ein höheres Sulfid von $C_6 H_5$ enthalten sein, welches bei der Destillation über metallischem Kalium zu $C_6 H_5 S$ reducirt wird, während der Ueberschuss von Schwefel Schwefelkalium bildet. Der Schwefel in $C_6 H_5 S$ kann durch O vertreten werden, wie weiter unten gezeigt werden soll. Wenn jene Verbindung im Knoblauchöl vorkäme, so müsste die Analyse einen grössern Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben, und in der That zeigte die Analyse dieses Resultat, als der Verfasser über Kalium destillirtes Oel untersuchte, bei welcher aber die Einwirkung des metallischen Kaliums noch nicht vollsändig beendet war. Offenbar war hier der überschüssige Schwefel des höheren Sulfids durch das metallische Kalium bereits vollständig weggenommen worden, ehe noch das Oxyd des Körpers $C_6 H_5$ durch dasselbe zerlegt war.

	I.	II.
C	65,17	64,73
H	9,22	9,15

Es findet hier das schon oben erwähnte Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff statt, nur dass sich hier ein höherer procentischer Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nachweisen liess, während die obigen Resultate etwas zu gering ausfielen. Das zuletzt untersuchte Oel enthielt neben dem einfachen Sulfide noch ein Oxyd, während im rectificirten Knoblauchöl noch ausserdem ein höheres Sulfid enthalten war. Das höhere Sulfid, so wie die Sauerstoffverbin-

dung können nun entweder im Knoblauchöl schon ursprünglich gebildet vorhanden sein, oder sie können erst später entstehen, so dass durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft ein Theil oxydirt wird, während der abgeschiedene Schwefel sich mit einem andern Theile des einfachen Sulfids vereinigt.

In dem reinen Knoblauchöl ($C_6 H_5 S$) lässt sich der Schwefel durch sein Aequivalent an Sauerstoff oder Chlor ersetzen; ferner kann der unveränderte Körper mit Schwefelmetallen in Verbindung gebracht werden, und diese Verbindungen bieten den Charakter von Schwefelsalzen dar, analog den entsprechenden Verbindungen des Schwefeläthyls. Der Gruppe $C_6 H_5$ kommen mithin alle wesentlichen Merkmale eines organischen Radicals zu, für welches der Verf. den Namen Allyl = All vorschlägt für das reine Knoblauchöl ergiebt sich dann der Name Schwefelallyl oder Allylsulfür.

Platinverbindung. Wenn man Knoblauchöl mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt, so entsteht ein gelber, dem Platinsalmiak ähnlicher Niederschlag, vorzüglich wenn man eine alkoholische etwas verdünnte Auflösung anwendete. Setzt man rasch zu viel Wasser zu, oder bleibt Knoblauchöl in Ueberschuss, so setzt sich ein gelbbrauner, harzartiger Körper ab. Man muss deshalb mit dem Zusatze von Wasser aufhören, sobald sich eine starke Trübung zeigt. Der Niederschlag ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich. Aus seiner alkoholischen Lösung wird er durch Verdünnen mit Wasser fast vollständig gefällt. Von rauchender Salpetersäure wird die Verbindung rasch zersetzt, es erfolgt eine vollständige Auflösung, in der das Platin theils als schwefelsaures Oxyd, theils als Chlorid vorhanden ist. Salzsäure und Schwefelwasserstoff sind ohne Einwirkung.

Die Analyse der Platinverbindung ergab:

	I.	II.	III.		
C	17,87		17,82	24	17,95
H	2,86	2,87	2,89	20	2,47
Pt	48,68	48,40	48,50	4	48,64
Cl	13,18	13,43	13,04	3	13,09
S			18,29	9	17,85

woraus die Formel $(Pt Cl_2 C_6 H_5 Cl) + 3 (Pt S_2 C_6 H_5 S)$ hervorgeht. Mit Schwefelwasserstoffammoniak übergossen verwandelt sich nach häufigem Umschütteln der gelbe Niederschlag allmälig in einen kermesbraunen, der jedoch durch Vermischen einer Auflösung von Platinsulfid-Schwefelammonium nicht erhalten werden kann, und in der Flüssigkeit bleibt Chlorammonium aufgelöst. Dieser Niederschlag ist in Wasser, Alkohol und Aether gänzlich unlöslich.

C	19,37	6	19,29
H	3,11	5	2,65
Pt	52,09	1	52,38
S	25,43	3	25,68

Digitized by Google

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $PtS_2 + C_6H_5S$. Beim Erwärmen geht etwas Schwefelallyl fort, nämlich bei 100° beträgt der Verlust von 6 Aeq. Platinschwefelallyl 1 Aeq., bei 160° 2 Aeq.

Quecksilberchloridverbindung. Vermischt man concentrirte alkoholische Lösungen von Knoblauchöl und Sublimat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich beim Stehen und Verdünnen mit Wasser noch vermehrt. Er besteht aus zwei Verbindungen, von denen sich die eine durch starken kochenden Weingeist ausziehen und dann wieder durch Verdünnen mit viel Wasser niederschlagen lässt. Nach dem Trocknen stellt sie ein schweres weisses, am Sonnenlichte sich schwärzendes Pulver dar. In der Wärme schwärzt sie sich unter Entwicklung lauchartig stinkender Dämpfe und dem Geruch nach schwefliger Säure. Im Glaskölbchen erhitzt giebt sie ein Sublimat von Quecksilber und Quecksilberchlorür. Zur Analyse wurden die Methoden angewendet, die Bunsen in seiner Abhandlung über die Kakodylreihe anempfiehlt, der Schwefel wurde aus dem Verluste bestimmt.

C	10,76	10,70	11,26	12	11,33
H	1,54	1,59	1,70	10	1,55
Hg	63,83	63,88	63,31	4	63,06
Cl			16,41	3	16,54
S			7,32	3	7,52

nach der Formel $2(HgCl) + AllCl + 2(HgS) + AllS$. Uebergiesst man diese Verbindung mit einer mässig concentrirten Kalilösung, so wird die weisse Farbe des Pulvers in eine gelbe verwandelt, ein Beweis, dass das Quecksilber als Chlorid in der Verbindung ist. Zieht man durch verdünnte Salpetersäure das Oxyd aus, so bleibt ein vollkommen weisser Körper zurück, wahrscheinlich das isolirte Schwefelsalz $2(HS) + All\dot{S}$?

Palladiumverbindung. Setzt man geringe Mengen Knoblauchöl allmälig zu einem Ueberschusse einer wässrigen Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul hinzu, so bekommt man einen lockern, kermesbraunen Niederschlag, ähnlich dem Platinsulfid-Schwefelallyl. Er ist ein geruch- und geschmackloses Pulver, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich. Beim Erhitzen auf 100° riecht er nach Knoblauch, bei höherer Temperatur nach schwefliger Säure.

	I.	II.		
C	22,24		12	22,54
H	3,17		10	3,10
Pd	49,58	49,44	3	49,46
S	25,01		5	24,90

Diese Resultate führen zu der Formel: $2(AllS) + 3(PdS)$.

Silberverbindung. Versetzt man einen Ueberschuss einer concentrirten alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silber mit Knoblauchöl, so beginnt sehr bald die Fällung von Schwefelsilber; später aber die Ausscheiduug eines krystallisirten Körpers. Kocht

Digitized by Google

man etwa nach 24 St. die Flüssigkeit mit dem Niederschlage und filtrirt heiss, so scheiden sich beim Erkalten des Filtrats flache, stark glänzende Prismen mit fächerartiger Gruppirung ab. Mit Weingeist und dann mit etwas Wasser gewaschen und zwischen Filterpapier getrocknet, stellen sie ein weisses, durch Licht und durch Erwärmen auf 100° sich schwärzendes, in Aether und Alkohol wenig, leichter in kochendem Weingeist und in Wasser lösliches Pulver dar, welches beim Erhitzen etwas explodirt und metallisches Silber zurücklässt. Durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff wird der Körper zersetzt, durch Ammoniak aufgelöst, wobei sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltropfen von eigenthümlichem Geruche absetzen. Durch Behandeln mit Salpetersäure wird keine Schwefelsäure gebildet.

	I.	II.	III.		
C	15,96	15,94	16,22	6	16,57
H	2,11	2,16	2,26	5	2,27
Ag	47,67	48,87	49,21	1	49,22
N			6,35	1	6,45
O			25,96	7	25,49

Hieraus ergiebt sich die Formel $AgO + AllO + NO_5$. Nach der Reaction mit Ammoniak ist der Körper salpetersaures Allyloxyd-Silberoxyd. Jenes sich abscheidende Oel ist Allyloxyd, denn trennt man dieses sorgfältig von jener Flüssigkeit und setzt einen Tropfen salpetersaures Silber dazu, so bildet sich augenblicklich wieder das salpetersaure Allyloxyd-Silberoxyd.

Jenes Allyloxyd scheint schon im rohen Knoblauchöl zu präexistiren, denn vermischt man eine sehr concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silber mit Knoblauchöl, so gelingt es nicht selten, noch ehe eine Ausscheidung von Schwefelsilber Statt gefunden hat, bereits eine bedeutende Menge salpetersaures Allyloxyd-Silberoxyd erscheinen zu sehen. (*Ann. d. Ch. u. Ph. LI. p.* 289—315.)

Ueber die Kiesow'sche und andere Lebensessenzen, von A. Buchner sen.

1) Die ächte Kiesow'sche Lebensessenz, von Dr. Kiesow in Augsburg 1760 erfunden und von den Erben vermöge Privilegiums noch heute fabricirt, wird in Fläschchen von 3 und von 1½ Unzen verkauft; die Fläschchen sind viereckig und enthalten die Aufschrift: Lebensessenz, verfertigt in Augsburg von J. G. Kiesow, Chur. Bay. Rath u. Dr. Mit Röm. Kais. Majestät allergnädigstem Privilegio. An einer zweiten Seitenfläche befindet sich ein angeklebter Zettel von weissem Papier, worauf oben der kaiserl. Reichsadler und darunter dieselbe Aufschrift gedruckt is.

Die nach London versendete Lebensessenz befindet sich zwar ebenfalls in prismatischen Fläschchen; allein die Form derselben ist

etwas abweichend, nämlich mit zwei schmälern und zwei breitern Seitenflächen und mit abgestumpften Kanten.

Jedes Fläschchen ist in doppeltes Papier mit darauf gedruckter Gebrauchsanweisung gewickelt, verkorkt, mit Papier überbunden und versiegelt; das Schild des Siegels stellt drei Kleeblätter dar. Auf den Gebrauchsanweisungen befindet sich derselbe kaiserliche Reichsadler nebst der Aufschrift wie auf den Fläschchen.

Was die sinnlichen Merkmale betrifft, so ist diese Kibsow'sche Lebensessenz dem bekannten schwedischen *Elixir ad longam vitam* so täuschend ähnlich, dass man annehmen darf, sie werde auch in ihrer arzneilichen Wirksamkeit damit ziemlich nahe übereinstimmen. Sie ist nämlich eine gelbbraune, in dünnen Schichten aber gesehen gelb und hellgelb abfärbende Flüssigkeit von 0,949 sp. Gew., von einem weingeistigen etwas aromatischen Geruch und deutlichem herbe bittern Rhabarbergeschmak mit einer schwach gewürzhaften keineswegs süssen Beimischung. Das Lakmus wird davon schwach geröthet; mit Wasser verdünnt giebt sie eine klare gelbe Flüssigkeit, welche einen deutlichern Rhabarbergeruch zu erkennen giebt und erst nach mehrern Stunden zu opalesciren anfängt, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Mit Weingeist lässt sie sich in allen Verhältnissen verdünnen und nach dem Grade dieser Verdünnung wird die Flüssigkeit hellgelb.

Eine Unze der Lebensessenz, der Destillation unterworfen, lieferte als Destillat einen klaren farblosen neutralen Spiritus von einem aromatischen, hinterher sehr schwach fuseligen Geschmack. In warmes Wasser getröpfelt, erlitt das Destillat eine schwache weisse Trübung unter stärkerer Entwicklung des aromatischen und zugleich etwas fuseligen Geruchs. Als man eine Portion dieses Destillats in einer Porcellanschale bei gelinder Wärme bis auf ⅓ verdunsten liess, erhielt man ein weissgetrübtes Phlegma von einem stärkern aromatischen Geruch und brennend gewürzhaften Geschmack.

Der Rückstand von der Destillation, bei gelinder Wärme in einer Porcellanschale ausgetrocknet, lieferte ein gelbbraunes, in dünner Schicht auf dem weissen Porcellan gesehen, gelbes klares Extract von Pillenconsistenz und deutlichem Rhabarbergeruch; von 1 Unze der Essenz wog es 1 Drachme 34 Gran, und bei einem zweiten Versuche 1 Drachme 35 Gran. Dieses Extract löste sich nur mehr zum Theil in Wasser auf; es blieb eine bedeutende Menge eines ockergelben Absatzes, welcher nach gelindem Austrocknen pulvrig war und 8 bis 9 Gran wog, bei einer Wärme von 60° R. zu einem braunen Harze zusammenschmolz, vom Weingeist vollkommen aufgelöst wurde und eine gelbe aromatisch bittere Solution wie gewürzte Aloë lieferte. Dass Rheum den Hauptbestandtheil der Essenz ausmache, ist nicht nur durch die sinnlichen, sondern auch chemischen Eigenschaften derselben ausser allen Zweifel gesetzt; die wässrige Auflösung des Extracts war gelb und wurde von der Salpetersäure gelb getrübt, vom Ammoniak aber ohne Trübung geröthet, eben so von Barytwasser unter gleichzeitiger Bildung eines bräunlichen Niederschlags von

Digitized by Google

gerbsaurem Baryt; Hausenblasenlösung erzeugte eine weissliche Trübung und Eisenchlorid einen grünlich schwarzen Niederschlag. Dass Kiesow auch Aloë anwendet, lässt sich sowohl aus dem Geschmacke, als auch aus der arzneilichen Wirkung und aus dem Verhalten zu Salpetersäure mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen; der in kaltem Wasser unauflösliche ochergelbe Absatz des Extracts löste sich nämlich in erhitzter Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas mit schöner blutrother Farbe auf, und diese Solution gab in Wasser getröpfelt einen hellgelben flockigen Niederschlag, wie diess von der Aloë bekannt ist. Crocus ergiebt sich aus dem deutlichen Safrangeruch, welchen die wässrige Auflösung des Extracts nach einiger Zeit und besonders auf Zusatz einer Säure von sich giebt. Gewürze und Weingeist sind durch Geruch und Geschmack sowohl der Essenz als auch des Destillats derselben mit voller Gewissheit zu erkennen; aus dem brennend aromatischen Geschmacke, welchen das Phlegma des Destillats besitzt, schliesst B. auf Cardamomum, und aus dem schwachen Fuselgeruch, dass kein Weinbranntwein, sondern ein nicht völlig entfuselter Kartoffelspiritus zur Fabrication der Kiesow'schen Lebensessenz verwendet werde. Endlich ist auch noch Zucker vorhanden; denn als man eine halbe Unze der Essenz mit ihrem gleichen Volum Aether schüttelte, entstand eine starke Trübung, und in der Ruhe sonderte sich eine braune dickliche Flüssigkeit von Syrupsconsistenz und rein süssem Geschmack ab. Diese Flüssigkeit, durch gelindes Abdampfen vom Aether, Alkohol und Wasser befreit, hinterliess 32 Gran einer braunen extractähnlichen, in Weingeist u. Wasser lösichen Masse von süssem Geschmack, deren wässrige Lösung mit ausgewaschner Bierhefe bei mässiger Wärme sehr bald viele Kohlensäure entwickelte und weinig wurde.

2) Recepte zur Nachahmung der Kiesow'schen Lebensessenz. Unter der Aufschrift: „*Essentia vitae Kiesowii*“ steht im Manuale der Karmeliten-Apotheke in München folgendes Recept: Rp. *Ligni Quassiae rasp. Rad. Rhei opt. Cort. Aurant. mund. ana* ʒjß. *Pomor. Aurant. immat. Aloë lucidae ana* ʒj. *Croci, Rad. Zedoariae, Rad. Gentianae, Rad. Enulae ana* ʒjj. *Myrrhae el.* ʒjß. *Cardamom. min.* ʒj. *Camphorae* ʒß. *Vini malacensis* ℥jj. *Spirit. vini Gallici* ℥jjj. *Digere per dies* vjjj, *exprime et adde Sacchari albi tosti* ʒjß *Filtra et serva.*

Ausserdem befindet sich in derselben Apotheke noch folgendes Recept: Rp. *Aloes lucidae* ʒjj. *Rad. Rhei opt. Rad. Gentianae, Rad. Zedoariae ana* ʒj. *Theriacae Andromachi* ʒj. *Camphorae gr.* vjjj. *Spirit. vini gallici* ℥jjj. *Sacchari albi tosti* ʒx. *M. Digere etc.*

Der bedeutend vorherrschende Rhabarbergehalt in der ächten Kiesow'schen Lebensessenz liess vermuthen, dass unter diesen beiden Recepten das erstere der Urvorschrift des Arcanisten ähnlicher sei als das letztere, daher liess sich B. genau darnach ein *Ess. vitae* bereiten und nebst Malagawein auch die vorschriftsmässige Quantität ächten

Digitized by Google

Weingeist (*Eau de vie de Cognac*) von 44 p. c. Alkoholgehalt, und wovon die Bouteille (etwa 24 Unzen) 1 Fl. 24 Kr. kostet, nehmen, obgleich die Augsburger Lebensessenz einen nicht ganz fuselfreien Kartoffelspiritus erkennen liess.

Diese *Essentia vitae* war nun, was Ansehen, Geruch, Geschmack, Abfärben auf dem Papier, Verhalten zu Reagentien, namentlich zu Lakmuspapier, Salpetersäure, Ammoniak, Barytwasser, Leim- und Eisenchloridsolution betrifft, der Kirsow'schen Lebensessenz so täuschend ähnlich, dass beide Arzneien bei flüchtiger Vergleichung für identisch gelten könnten; allein eine schärfere Prüfung liess leicht erkennen, dass das Münchner Recept nur eine Nachahmung sei. Sie hat einen geringern Alkoholgehalt, was durch Vergleichung des Geschmacks, des specifischen Gewichts und des Destillats gefunden wurde; das specifische Gewicht fand sich nämlich bei zwei Wägungen = 1,001 bis 1,002, wogegen das der Augsburger Essenz 0,949 hatte. Die letztere ist nicht nur mit einem nicht ganz fuselfreien Kartopfelspiritus bereitet, sondern sie enthält auch keinen Malagawein, was bei Vergleichung des Geschmacks leicht gefunden werden kann; die *Essentia vitae* besitzt zwar einen täuschend ähnlichen herbe bittern, zugleich etwas aromatischen und weingeistigen, aber merklich feinern, nicht im Geringsten fuseligen Geschmack. Auffallender noch war der Unterschied, als man den Rückstand von der Destillation mit Wasser verdünnte, wobei man von der *Essentia vitae* zwar auch eine gelbe trübe Flüssigkeit von deutlichem Safrangeruch wie von der Kirsow'schen Essenz erhielt, aber sie besass zugleich einen unverkennbaren weinartigen Geruch und eine stärkere saure Reaction.

Die Kirsow'sche Lebensessenz enthält bei einem geringern specifischen Gewichte doch etwas mehr fixe Bestandtheile als die *Essentia vitae*, wovon 1 Unze durchs Abdampfen bis zur Pillenconsistenz nur 1 Drachme 11 Gran (statt ʒj Gr. 34), also um 23 Gran weniger Extract von etwas hellerer Farbe hinterliess. Merklich verschieden ist auch das Destillat der *Essentia vitae*, wenn man es bei gelinder Wärme auf ⅓ verdunsten lässt; dieses trübe Phlegma riecht und schmeckt nämlich weniger brennend gewürzhaft und nicht im Geringsten fuslig, auch röthet es das Lakmuspapier stärker als das analoge Phlegma von der Kirsow'schen Essenz. Dieser Unterschied hat seinen Grund wahrscheinlich darin, dass Kirsow keinen Malagawein und keinen Cognacspiritus und dagegen mehr Cardamomum nimmt, als das hier befolgte Recept vorschreibt; ob er auch Quassia anwendet, konnte man nicht ausmitteln; dass ausser Rheum und Aloë noch ein anderes bitteres Vegetabil, wahrscheinlich Gentiana, genommen wird, ist aus dem Geschmacke und aus der arzneilichen Wirkung zu schliessen.

3) Vergleichung des gewöhnlichen Elixir *ad longam vitam* mit der Kirsow'schen Lebensessenz. Dieses bekannte Elixir, welches auch *Tinctura sacra*, *Tinctura Aloës composita* genannt wird, und wozu in verschiedenen Familien, so wie in Apotheken abweichende Recepte aufbewahrt werden, wurde

nach folgendem Recepte, womit auch die Vorschrift der preussischen Pharmakopöe übereinstimmt, verfertigt: Rp. *Aloës lucidae* ʒx. *Rad. Rhei*, *Rad. Zedoariae*, *Rad. Gentianae*, *Agarici albi*, *Myrrhae*, *Elect. theriac. ana* ℥vjjj. *Croci opt.* ʒjj. *Sacchari albi* ʒjv. *Spirit. vini rectif.* ℔jv. *M. digere etc.*

Dieses Elixir enthält in 1 Pfund (= 12 Unzen) das Auflösliche von etwa 2 Unzen Ingredienzien und ist in seinen sinnlichen und chemischen Eigenschaften der Kibsow'schen Lebensessenz ziemlich ähnlich; es hat aber einen auffallend stärkern Safrangeruch und einen weniger bittern Geschmack; auch hinterlässt eine Unze desselben durchs Verdunsten bis zur Pillenconsistenz kaum mehr als 24 Gr. eines gelbbraunen Extracts, welches eine hellere Farbe und beim Aufweichen mit Wasser einen stärkern Safrangeruch besitzt als das analoge Extract der Kibsow'schen Lebensessenz

4) Ravizza's nachgemachte Lebensessenz. F. A. Ravizza in München verkauft — aber viel billiger (24 Kr. statt 40 Kr.) — eine der Kibsow'schen auch in Fläschchen, Aufschrift und Gebrauchsanweisung sehr täuschend nachgemachte Essenz, die jedoch an Gehalt, Geruch und Geschmack sehr verschieden ist. Sie hat ein spec. Gew. = 0,91 und einen Gehalt von 77 bis 80 Gran an extractiven Theilen in jeder Unze. Die Tinctur reagirt neutral, sie hat einen gemischten Geruch nach Weingeist, dem nichts Fuseliges anhängt und nach Safran; dieser Geruch entwickelt sich noch deutlicher, wenn man die Flüssigkeit auf warmes Wasser tröpfelt. Der Geschmack ist bitterlich süsslich, weingeistig, nicht unangenehm und weniger bitter als jener der Kibsow'schen Essenz. Zu Wasser und Alkohol verhält sie sich auf ähnliche Weise wie die Letztere. Durch Aether wird ebenfalls eine dunkelbraune klare, wässrige Flüssigkeit von Syrupsconsistenz und süssem Geschmack nach unten abgeschieden, und der darüber schwimmende hellgelb gefärbte Aether hinterlässt nach dem Verdunsten ein safrangelbes klares Extract; dieser in Aetherweingeist auflösliche Antheil besitzt auch einen aromatisch bittern Geschmack, wie nach Crocus und Aloë, aber der Geschmack ist hier weniger stechendgewürzhaft, und der Safrangeruch vorherrschender, mit einer Beimischung wie nach *Infusum Liquiritiae*, besonders wenn das Extract mit Wasser befeuchtet wird.

Die wässrige Auflösung des in Aetherweingeist löslichen Antheils der Ravizza'schen Essenz besitzt eine goldgelbe Farbe, einen sehr bittern Geschmack, und verhält sich zu Reagentien auf folgende Weise: Aetz. Ammoniak und Barytwasser ändern die gelbe Farbe ins Bräunliche, ohne eine Trübung zu erzeugen, auch ist die Farbenänderung nicht so roth, wie sie hätte sein müssen, wenn Rheum als Bestandtheil der Essenz vorhanden wäre. Eisenchlorid erzeugt eine grünlichbraune Trübung wie in einer Auflösung der Aloë lucida, was neuerdings die Abwesenheit der Rhabarber beweist. Ebenso das Verhalten zur Hausenblasenauflösung, welche nicht die geringste Trübung erzeugt. Concentrirte Schwefelsäure verursacht unter Entwicklung eines stärkern Safrangeruchs, dem sich der Geruch nach Essigsäure beigesellt, eine

Digitized by Google

weisse flockige Trübung. Salpetersäure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung; wenn man aber das Gemisch über der Weingeistlampe einkocht, so färbt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von Salpetergas röthlichgelb, und in Wasser getröpfelt giebt sie dann einen hellgelben flockigen Niederschlag.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass der in Aetherweingeist und Wasser auflösliche Antheil der Lebensessenz des Ravizza die auflöslichen Bestandtheile von Safran und einem bittern Vegetabil, welches vielleicht Gentiana ist, enthalte.

Der in Aetherweingeist unauflösliche Antheil des Geheimmittels ist ein klare dunkelbraune wässrige Flüssigkeit von Syrupsconsistenz und sehr süssem Geschmack; sie reagirt neutral und lässt sich ohne Trübung mit Wasser und Weingeist verdünnen. Dieser Bestandtheil zur Pillenconsistenz abgedampft, hat keinen besondern Geruch, schmeckt sehr süss und beträgt in einer Unze der Lebensessenz ungefähr eine Drachme, also bei weitem den grössern Theil des Aufgelösten. Die wässrige Auflösung desselben mit etwas Bierhefe in gelinde Wärme gestellt, zeigt keine leicht wahrnehmbare Gährungserscheinung und zu Reagentien verhält sie sich wie eine Solution von *Succus Liquiritiae;* Schwefelsäure erzeugt nämlich einen braunen flockigen Niederschag; Salzsäure anfangs eine leichte Trübung und dann ebenfalls einen braunen Niederschlag; Kupfervitriol eine braune Trübung und später einen ziemlich reichlichen Präcipitat; Eisenchlorid eine Verdunklung der braunen Farbe und später eine leichte Trübung; Gerbsäure keine Veränderung; Ammoniak eine Verdunklung der braunen Farbe ohne Trübung. (*Buchn. Rep. XXXVI. p.* 1—30.)

Ueber englische Magnesia und *Magnesia usta off.*, von W. Stein.

In No. 45. des pharm. Centralblattes von diesem Jahre ist einer Analyse der englischen Magnesia von Dubail Erwähnung gethan, nach welcher jene 12 bis 30 p. c. Wasser enthalten, in Säuren leicht löslich und kohlensäurefrei sein soll. Nach Mialhe's Meinung wurde sie auf die Weise dargestellt, dass geglühte Magnesia feuchter Luft ausgesetzt wird, und seinen Erfahrungen zufolge soll die gewöhnliche *Magn. ust.* der Officinen sehr leicht in englische verwandelt werden, wenn man sie 2 bis 3 Tage an der Luft liegen lässt.

Ich hatte Veranlassung, vor nicht zu langer Zeit eine englische Magnesia zu untersuchen, die von einem Engländer direct aus London mitgebracht worden war und meine Erfahrungen weichen von den obigen ab.

Um den Unterschied, der zwischen Henry's Magnesia und der *Magn. ust. off.* statt findet, besser beurtheilen zu können, habe ich neben der Erstern auch eine gut bereitete Sorte der Letztern analysirt und stelle die erhaltenen Resultate nachfolgend zusammen:

Digitized by Google

Henry's Magnesia.	*Magn. ust. off.*
Die Farbe bei beiden Sorten ganz gleich, rein weiss. Gleiche Gewichtsmengen von beiden Sorten mit gleichen Mengen Wassers angerieben ertheilen Letzterem eine ziemlich gleich starke alkalische Reaction.	
Spec. Gew. 3,53.	2,67.
5,190 verloren durch längeres Erhitzen im Wasserbade 0,015	1,060 verloren im Wasserbade 0,008
durch Glühen 0,013	durch Glühen 0,102
0,028	0,110
entsprechend 0,54 p. c.	entsprechend 10,40 p. c.
Von Salzsäure wird sie in der Kälte fast gar nicht angegriffen, löst sich aber darin beim Aufkochen unter Hinterlassung von Thonerde und Kieselerde, es findet dabei kein bemerkbares Aufbrausen statt.	Löst sich sehr leicht und vollständig unter Aufbrausen in der Kälte.
Aus der sauren Lösung fällt Schwefelwasserstoff eine Spur von Kupfer.	Frei von Kupfer.
Enthält ausserdem merkbare Spuren von Kali, Eisenoxyd und Mangan.	Enthält gleichfalls Spuren von Kali, Eisenoxyd und Mangan.

Hieraus scheint demnach hervorzugehen, dass der Hauptunterschied beider Sorten im spec. Gewicht und nicht im Wassergehalte liegt, und dass die *Magn. ust. off.* mehr Kohlensäure enthält, obgleich die Quantität derselben natürlich keine constante Grösse sein kann. Die Verschiedenheit des spec. Gew. hat aber wohl darin ihren Grund, dass die englische Magnesia bei einer viel höhern Temperatur ihrer Kohlensäure beraubt und dadurch compacter, auch weniger geneigt wird, Kohlensäure aus der Luft aufzunehmen, als die *Magn. ust. off.* Dass aber durch Liegen an der Luft Letztere die Beschaffenheit der Ersteren annehme, ist unwahrscheinlich und wird durch die Erfahrung durchaus nicht bestätigt. (*Originalmittheilung.*)

Ueber Idryl und Idrialin, von Bödeker.

Als Nebenproduct der Verarbeitung bituminöser Erze auf Quecksilber wird in Idria der sogenannte Stupp, eine weiche, schwarze, mit Quecksilberkugeln vermischte Masse erhalten. Man vermuthete, dass darin auch Idrialin enthalten sein werde. Statt dessen fand man aber einen andern Kohlenwasserstoff, das Idryl C_3H, und genauere Untersuchung lehrte, dass das Idrialin sauerstoffhaltig und ein Oxyd des Idryls sei.

Digitized by Google

Das Idryl wurde auf die Weise aus dem Stupp ausgezogen, lass dieser wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die nach dem Ablestilliren des Alkohols zurückbleibende weiche, braune Masse, das noch unreine Idryl, in concentrirter, siedend heisser Essigsäure aufgelöst und daraus krystallisirt erhalten wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es vollkommen rein erhalten.

Das Idryl stellt eine aus feinen Krystallblättchen bestehende, sehr lockere, schimmernde Masse dar, die nicht ganz farblos ist, sondern stets einen Schiller ins Gelbgrüne zeigt. Es hat einen kaum bemerkbaren Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 86° C. zu einem klaren, blassgelben Liquidum und erstarrt bei 79° zu einer concentrisch-strahligen, undurchsichtigen, fast farblosen Masse. Weiter erhitzt, sublimirt es sich leicht und vollständig in Form eines äusserst feinen und lockern Staubes, bestehend aus zarten Blättchen, die ausgezeichnet schön irisiren.

In Alkohol, Aether, Terpenthinöl, Essigsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig, bei Siedehitze aber so leicht, dass die gesättigten Lösungen in den drei erstern beim Erkalten erstarren. Eine sehr geringe Menge ist hinreichend, die Lösung schön blaulich irisirend zu machen, ähnlich einer sauren Lösung von schwefelsaurem Chinin. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur goldgelb; erwärmt, löst sie es reichlich auf zu einer tief grüngelben Flüssigkeit, die sich mit Wasser klar mischen lässt. Erst beim stärkern Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure. Auch diese Lösungen schillern stark blaulich. Dieses Verhalten zu Schwefelsäure und sein niedriger Schmelzpunkt unterscheiden das Idryl wesentlich vom Idrialin, das von Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe aufgelöst wird und dessen Schmelzpunkt jedenfalls über 156° liegt, daher es auch nicht, wie das Idryl, in heissem Terpenthinöl schmelzbar ist. Auch lässt sich das Idrialin selbst in einem Strome von Kohlensäuregas nicht unzersetzt sublimiren; nur ein kleiner Theil entgeht dabei der Zersetzung. Eben so bestimmt unterscheidet sich das Idryl vom Chrysen, das eine gelbe Farbe hat, erst bei 230° schmilzt und in Alkohol ganz unlöslich ist.

Als Mittelzahlen von zwei gut übereinstimmenden Analysen wurden für seine Zusammensetzung erhalten:

C	94,568	3	94,75
H	5,459	1	5,25

C, H ist aber merkwürdiger Weise die relative Aequivalentzusammensetzung, die von Dumas für das Idrialin, von Laurent ausserdem für das Chrysen angegeben worden ist. Dies gab Veranlassung, zunächst das Idrialin einer neuen Analyse zu unterwerfen, um so mehr, als Dumas selbst die Richtigkeit der einzigen von ihm angestellten Analyse bezweifelt.

Das Idrialin wurde hierzu nach dem Verfahren von Dumas aus Idrialit dargestellt und durch Umkrystallisiren theils aus reinem Terpenthinöl, theils aus einem Gemische desselben mit Alkohol, theils

aus Aceton gereinigt. Nach dem Auspressen bildete es eine schön perlfarbene, glänzende Masse, frei von Quecksilber.

Als Mittel von 4 sehr nahe übereinstimmenden Analysen wurde folgende Zusammensetzung erhalten:

C	91,828	42	91,990
H	5,299	14	5,094
O	2,873	1	2,916

Das Idrialin ist also nicht ein blosser Kohlenwasserstoff, sondern enthält unzweifelhaft Sauerstoff. Aber Kohlenstoff und Wasserstoff sind in der That darin in demselben relativen Verhältniss wie im Idryl enthalten, und ist es richtig, das Idryl als das Radical des Idrialins zu betrachten, so muss die Zusammensetzung des Idryls durch die Formel $C_{42}H_{14}$ ausgedrückt werden. Einige Versuche, aus dem Idrialin Idryl daszustellen, gaben nicht das erwartete Resultat; indessen ist nicht zu zweifeln, dass das in dem Stupp enthaltene Idryl aus Idrialin entstanden ist, denn in dem Quecksilbererze war es nicht zu finden.

Aus Mangel an Material konnte leider weder eine Bestimmung seiner Dampfdichte gemacht, noch sein Verhalten zu Chlor und zu Schwefelsäure weiter verfolgt werden. Mit beiden vereinigt es sich; mit der letztern bildet es eine gepaarte Säure, die mit Baryt und Bleioxyd lösliche Salze giebt und vielleicht mit der von Schrötter beobachteten Idrialin-Schwefelsäure identisch ist.

Ausser dem Idryl enthält der Stupp noch einen andern, davon bestimmt verschiedenen, krystallisirbaren Körper, der aber zu einer nähern Untersuchung nicht in erforderlicher Menge erhalten werden konnte. Er setzte sich aus dem Alkohol, mit welchem der Stupp ausgekocht worden war, sogleich beim Erkalten ab, während das Idryl aufgelöst blieb. Er bildete feine, blassgelbe Blättchen, war in Alkohol und Essigsäure viel weniger löslich als das Idryl, schmolz erst über 100°, sublimirte sich aber schon vor dem Schmelzen und wurde nur in der Wärme von concentrirter Schwefelsäure, und zwar mit braunrother Farbe, aufgelöst. Eine Analyse, die nur mit 0,140 Grm. angestellt werden konnte, gab 93,654 C und 5,666 H. (*J. f. pr. Chem. XXXIII. p.* 249—252.)

Kleinere Mittheilungen.

Vorkommen des Xanthicoxyd im Guano. Man erhält nach Ugger das Xanthicoxyd, welches bis jetzt nur zweimal in Harnsteinen gefunden wurde, wenn man den Guano mit Chlorwasserstoffsäure auszieht, und die Auflösung mit einem Alkali fällt. Aus dem erhaltenen Niederschlage zieht dann kaustisches Kali eine kleine Menge desselben aus, die jedoch nicht immer gleich ist. Aus dieser Lösung wird es entweder durch einen Strom von Kohlensäure oder durch Zusatz von Salmiak getrennt, wodurch es sich in dem Maasse ausscheidet, als das Ammoniak verdunstet. Der erhaltene Körper

Digitized by Google

weicht in seinen Eigenschaften jedoch von den von Liebig und Wöhler angegebenen darin ab, dass er nicht nur mit Chlorwasserstoffsäure, sondern auch mit verschiedenen andern Säuren in Wasser lösliche, krystallisirbare Verbindungen eingeht. Die geringe Menge, in welcher sich das Xanthicoxyd im Guano findet, lässt die Annahme nicht zu, dass er durch allmälige Zersezzung entstanden sei. Die Ungleichheit, mit welchen es im Guano vertheilt ist, macht es daher sehr wahrscheinlich, dass es, wie in den menschlichen Harnsteinen, als krankhaftes Product mit den Excrementen der Vögel abgegangen sei, wenn man nicht annehmen will, dass es der normale Unrath bestimmter Thiere ist. (*Ann. d. Ch. u. Ph. LI. p.* 395—397.)

Vermeintliches Vorkommen des Mannits in den Queckenwurzeln. Stenhouse läugnet das Vorkommen des Mannits in den Wurzeln von *Triticum repens* (Berzelius *Chemie Bd.* 8.). Er wiederholte Pfaff's Methode, das Extract mit siedendem Alkohol zu behandeln. Die alkoholische Lösung setzte nach längerem Stehen eine Quantität langer, schlanker Nadeln ab (die Berzelius für Mannit zu halten geneigt ist), allein sie besassen keinen süssen Geschmack, und lösten sich in heisser Schwefelsäure ohne Aufbrausen und ohne die Flüssigkeit zu schwärzen. Auf Platinblech erhitzt, hinterliessen sie einen weissen, schmelzbaren, alkalischen Rückstand, der mit Salzsäure neutralisirt mit alkoholischer Platinchloridlösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag erzeugte. Er hält sie daher für saures oxalsaures Kali. Die Queckenwurzeln enthielten sicherlich eine grosse Menge eines unkrystallisirbaren Zuckers, welcher leicht in Gährung überging. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. LI. p.* 354—355.)

Doppeltschwefelsaures Natron und Kali. Aus übereinstimmenden Versuchen von Stenmann u. Wittstein ergiebt sich, dass es zwar eine krystallisirbare Verbindung NaO, $2\,SO_3$, $4\,HO$ giebt, dass diese aber nur aus sehr sauren Lösungen anschiesst. Sie wird an der Luft schnell feucht und lässt man sie dabei auf Fliesspapier liegen, so zieht sich die Hälfte der Schwefelsäure mit dem Wasser ins Papier und einfach schwefelsaures Salz bleibt zurück. Versucht man das Salz aus Wasser umzukrystallisiren, so schiesst neutrales Salz an. Durch blosse Erhitzung lässt sich aber das zweite Schwefelsäureatom erst bei starker Glühhitze austreiben. (*Buchn. Rep. XXIV. p.* 356—368.) Dagegen ist das doppeltkohlensaure Kali, welches aber auch erst dann krystallisirt, wenn die Schwefelsäure in grossem Ueberschusse ist, wasserfrei (d. h. es enthält ausser dem Wasser des zweiten Schwefelsäureatoms kein Krystallwasser) und vollkommen luftbeständig. Es enthält 34,6 Kali, 58,4 Schwefelsäure, 6,5 Wasser. (*B. Rep. XXV. p.* 202—209.)

Zersetzung des Zuckers durch Eisenjodür. Es ist bekannt, dass jede Mischung von Eisenjodür mit Zuckersyrup bei weiterem Eindampfen endlich schwarz wird. Frickhinger hat diese Mischung näher mit Lösungsmitteln untersucht und gefunden, dass sie selbst nach mehrwöchentlichem Stehen an der Luft das Eisen noch als Jodür enthält, dagegen hat der Zucker seine Gährungsfähigkeit gänzlich verloren und sich wenigstens zum Theil in eine braune humusartige Substanz verwandelt. (*B. Rep. XXV. p.* 210—216.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Bei **Peter Rohrmann**, k. k. Hofbuchhändler in **Wien**, Wallerstrasse No. 265 und in allen Buchandlungen Deutschlands ist zu haben:

Bequemstes

Taschenbuch
der Maass- und Gewichtskunde,

in welchem die Gewichte, Schnittwaaren-, Getreide- und Getränkmaasse der bedeutendsten Handelsplätze und Länder in dem Metrischen verglichen sind,

von

Joseph Jäckel,

Oberbeamten des Wiener Zimentirungsamtes (Eichamtes), Ritter des k. griech. Erlöser-Ordens, Inhaber der Wiener goldenen St. Salvator-Medaille, Mitglied der k. k. Landwirthschaftsgesellschaft in Wien, und mehrerer in- u. ausländischen gelehrten und landwirthschaftlichen Gesellschaften, Ehrenbürger der Städte Tulln u. Baden.

12. Wien 1844 in Umschlag br. 22½ Ngr.

Von demselben Herrn Verfasser ist gleichzeitig erschienen und zu haben:

Vergleichungen
der in verschiedenen Ländern gebräuchlichen Arzneigewichte mit dem Metrischen.

für

Aerzte, Apotheker und Reisende.

12. Wien 1844 in Umschlag br. 11¼ Ngr.

Bei **Gebr. Reyher** in **Mitau** erschien so eben und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Engelmann, C. W., Genera plantarum, oder die Pflanzengattungen der in den Ostseeprovinzen Est-, Liv- u. Kurland wildwachsenden Pflanzen, mit 49 Fig. auf 4 Taf. 8. geh. 20 Ngr. (16 Ggr.)

Das vorliegende Werk hat die Absicht, den Studirenden, so wie den Liebhabern der Naturwissenschaft, vornehmlich in unsern Provinzen, die Bahn für das wissenschaftliche Studium der Botanik zu eröffnen; da nun aber ein lebendiges Studium dieser Wissenschaft nur auf dem Wege der natürlichen Anordnung der einzelnen Pflanzenglieder erlernt werden kann, der Anfang aber nothwendig mit dem Linné'schen Sexualsystem gemacht werden muss, so wurden die Abtheilungen dieses letztern dem Verf. Anknüpfungspunkte für die Entwicklung der natürlichen Pflanzenfamilien. — Sind auf diesem Wege die einzelnen Gattungen ermittelt, so hält es nicht mehr schwer, nach der Flora Fischer's, auf welche zu diesem Zwecke hier besonders Rücksicht genommen und hingewiesen ist, die einzelnen Arten aufzufinden.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

4. Decbr. 1844. № 54.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Versuch über die Hefe, von Dr. J. Schlossberger. — Einige Beobachtungen über das Asaron (den Asarumkampher), von Dr. Schmidt. — Ueber ein neues Metall aus den Platinrückständen, das *Ruthenium*, von Claus in Kasan. — Ueber neutrales und basisches Eisenchlorid, von C. Wittstein.

KL. MITTH. Warburg's Fiebertropfen. — Mutterpflanze des *Costus arabicus*. — Kalkgehalt des Veratrins. — Fixirung des Moschusgeruchs durch Wachs.

Versuch über die Hefe, von Dr. J. Schlossberger.

Zu Darstellung der reinen Hefensubstanz (wenn man so die in einem bestimmten Stadium ihrer Entwicklung oder Umsetzung fixirte, und damit ihrer weitern gährungserregenden Kraft beraubte Hefenzellen nennen will) wurde theils frische Ober-, theils Unterhefe genommen, da sich weder im chemischen, noch mikroskopischen Verhalten ein irgend sicherer Unterschied zwischen beiden auffinden liess. Die mit Bier, Hopfenresten u. s. w. verunreinigte Hefe (die aber kein Amylum enthielt, was oft derselben beigemischt wird) wurde zuerst mit vielem Wasser angerührt und absitzen gelassen, dann der gewaschene Absatz durch feine Leinwand nach Art der Stärkmehlgewinnung durchgebeutelt, so lange bis sie fast rein weiss, und das Waschwasser farb- und geschmacklos war; das Durchbeuteln beschleunigt die Reinigung sehr bedeutend, die ausserordentlich kleinen Hefenzellen gehen mit der grössten Leichtigkeit durch die Maschen des Gewebes, welches dagegen selbst die feinsten mechanischen Beimengungen sicher zurückhält; ein möglichst schnelles Auswaschen ist aber bei einer sich beständig verändernden, und nach Wegschaffung des Zuckers so leicht in faulige Gährung übergehenden Substanz in hohem Grade nothwendig. Das Waschwasser enthielt die Bestandtheile des Biers, etwas freie Säure und namentlich immer Ammoniaksalze. Die mit Wasser erschöpfte unlösliche Hefensubstanz, in welcher das Mikroskop durchaus nur die bekannten, bald runden, bald elliptischen

Digitized by Google

Hefenzellen, zuweilen neben einzelnen ausserordentlich kleinen schwarzen Pünktchen, erkennen liess, wurde nun mit kaltem und dann mit heissem Weingeist so lange extrahirt, als sich dieser noch färbte; die ersten alkoholischen Auszüge waren hochgelb und enthielten Harz, einen bittern Stoff (vom Hopfen her), flüssiges und festes Fett. Nach dem Weingeist zog siedender Aether noch eine kleine Quantität eines gelblichen Oels aus. Die so gereinigten Hefenzellen stellten nach dem Trocknen bei 100° eine Substanz von dem Ansehen weissen Mehls dar, ohne allen Geschmack und Geruch; die Hefenzelle schien dabei wenig verändert, nur etwas verkleinert; auch waren jetzt in ihrem Inhalt statt eines vorher meist unverkennbaren Kernes, oft viele kleine Körner sichtbar, wie dieses granulöse Aussehen durch Einwirkung von Kali oder Essigsäure an der frischen Hefenzelle nach einiger Zeit auch gewöhnlich herbeigeführt wird. Kali und Essigsäure zogen daraus eine Materie aus, die sich wie die Proteïnsubstanzen verhielt, hinterliessen aber die Zellmembran ganz unverändert; nur durch längeres Kochen mit starker Kalilauge konnte eine fast vollständige Lösung erhalten werden, aus welcher Säuren unverkennbar Schwefelwasserstoff entwickelten. Concentrirte Schwefelsäure färbte die Substanz braun und löste sie endlich mit bräunlicher Farbe. Die gährungserregende Kraft war in dieser Substanz natürlich völlig erloschen; mit Wasser in offenen Gesässen stehen gelassen, ging sie ziemlich langsam in stinkende Fäulniss über, es entwickelten sich darin unter allmäliger Zerstörung der Hefenzellen zahlreiche Infusorien, ohne dass es in mehrern Versuchen gelungen wäre, durch die so faulende Substanz Zucker in Alkohol umzuwandeln.

Die elementare Zusammensetzung der Hefenkügelchen ist bis jetzt von Dumas und Mitscherlich untersucht worden. Diese fanden:

	Dumas.	Mitscherlich.
C	50,6	47,0
H	7,3	6,6
N	15,0	10,0
O	27,0	—
S	—	0,6

Des Verf. Analysen gaben nach Abzug der 2,5—3,5 p. c. betragenden Asche:

	1.		2.	3.	4.	
	Frische Oberhefe.		Dito.	No. 1. n. 8 Tagen.	Unterh. n. 6tg. Stehen	
C	50,05	49,84			48,03	47,93
H	6,52	6,70			6,25	6,69
N	11,84	12,44	11,63	9,14	9,80	9,77
O	31,59	31,02			35,92	35,61

Vergleicht man die erhaltenen Resultate, so fand sich in keiner Analyse ein Stickstoffgehalt, der dem von Dumas angegebenen (15 p. c.) auch nur nahe käme; im Gegentheil schwankte der Stickstoff zwischen 9 und 12 p. c., je nach dem Alter, der Art der Hefe u. s. w. Die weiter anzuführenden Versuche werden erweisen

dass die Zellmembran der Hefenkügelchen stickstofffrei ist; sie stellt so zu sagen das Skelett derselben dar, ohne welches sie gar nicht gedacht werden können, und diese Beimengung muss jedenfalls den Stickstoffgehalt der den Zelleninhalt bildenden Proteïnsubstanz herabdrücken; ganz entsprechend fand auch MITSCHERLICH nur 10 p. c. N. — Ausserdem scheint die Elementaranalyse die nicht constante Zusammensetzung der Hefe zu erweisen, die an der Luft und in Berührung mit Wasser sich beständig verändert und gewiss fast bei jeder Reinigung in einem verschiedenen Grade der Umsetzung aufgefasst und fixirt wird; mit der Abnahme des Stickstoffs fand sich auch eine Abnahme des Kohlenstoffs, was sich daraus gut erklärt, dass wenn die kohlenstoffreichere Proteïnsubstanz verschwindet, der Kohlenstoffgehalt der Zelle überwiegend wird, dieser aber beträgt nach den alsbald folgenden Analysen nicht über etwa 45 p. c. Schon seit lange ist bekannt, dass bei Zusatz von überschüssigem Zucker aller Stickstoff der Hefe allmälig verschwindet, und der unlösliche Rückstand (sog. Hordein), der nicht mehr Gährung erregen kann, stickstofffrei ist; auch hat man vermuthet, dass er dem Amylum ähnlich zusammengesetzt sei; DÖBEREINER hatte ferner nachgewiesen, dass die geistigen Flüssigkeiten immer Ammoniaksalze enthalten. BRACONNOT freilich hatte in diesem Rückstande viel Stickstoff gefunden, aber er hatte die Weinhefe untersucht, in welcher eine Verbindung von Gerbstoff mit dem Proteïnkörper der Hefe enthalten zu sein scheint. — Der Schwefelgehalt der reinen Hefenzelle war unbezweifelbar, aber sehr gering, so dass eine quantitative Bestimmung derselben sehr schwierig erschien. Die so ausserordentlich kleine Quantität von Schwefel in der Hefe liess den Gedanken entstehen, ob sich nicht bei der geistigen Gährung Schwefelwasserstoff entwickele; um hierüber Gewissheit zu erlangen, stellte der Verf. mit Dr. DÖPPING folgenden Versuch an: auf ein Fass mit ganz frisch in lebhafte Obergährung versetztem Biere wurde ein unter zwei rechten Winkeln gebogenes starkes Glasrohr hermetisch befestigt, und dasselbe zuerst mit einem sehr grossen Ballon in Verbindung gesetzt, in welchem die übersteigende Flüssigkeit sammt Schaum und Hefe vollständig zurückgehalten wurde; von da musste die entweichende Kohlensäure mehrere 2 Fuss hohe, theils mit Quechsilberchlorid — theils mit Kupfervitriollösung gefüllte Cylinder passiren; das nicht verschluckte Gas strich dann noch durch mehrere mit Kalkmilch versehene grössere Gefässe; es überwand mit Leichtigkeit den hohen Druck und wurde endlich unter Wasser in Flaschen aufgefangen; auch nach vierstündigem Durchstreichen der reichlichsten Gasgemenge war in obengenannten Metalllösungen durchaus keine Farbenänderung oder gar Fällung wahrzunehmen, so dass sicher keine Spur von Schwefelwasserstoff (oder auch Phosphorwasserstoff) sich entwickelt hatte; dagegen war mit vieler nicht vollständig absorbirter Kohlensäure in den Flaschen ein Gas in kleiner Menge erhalten worden, das von Kalilauge nicht absorbirt wurde. und sich nicht entzünden liess; ein Licht brannte in ihm schwach fort; es war wohl nichts als atmosphärische Luft.

Digitized by Google

Der Schwefel der Hefe liess sich am leichtesten nach Carius's Methode nachweisen, indem man dieselbe mit Kali kochte, und dann in einem verschliessbaren Gefässe, worin ein mit kohlensaurem Bleioxyd bestrichener Papierstreif aufgehängt worden, mit einer Säure übergoss. Das Verpuffen mit Salpeter oder Kochen mit Königswasser gab weniger evidente Beweise seiner Gegenwart. — Ob freier Phosphor in der Hefe ist, muss hier so gut wie in den übrigen Proteïnkörpern vor der Hand unentschieden bleiben; die Asche, deren Menge oft bis 4 p. c. betrug, enthielt immer reichliche Mengen phosphorsauren Kalks und phosphorsaurer Bittererde; zuweilen auch Eisen und Spuren von Alkalien. —

Es wurde nun die wie oben gereinigte Hefensubstanz mit sehr verdünnter Kalilösung wiederholt behandelt, und so, aber selbst nach vielen Tagen nicht ganz vollständig, eine stickstoffreiche Materie ausgezogen, die sich in allen ihren Eigenschaften an die Gruppe der Proteïnsubstanzen anschloss; zu dieser Extraction ist höchst verdünntes Kali anzurathen, da selbst bei diesem eine geringe Ammoniakentwicklung aus der Hefe kaum ganz vermieden werden kann.

Der kalische Auszug hatte eine hellgelbe Farbe, und wurde durch alle Säuren flockig gefällt; nur Essigsäure löste beim Uebermaass den kaum entstandenen Niederschlag wieder auf; bei dem Zusatze von Säuren entwickelte sich aus der Kalilösung ein eigenthümlicher, an Schwefelwasserstoff erinnernder Geruch. Die mit Essigsäure oder Schwefelsäure gefällte Materie bestand im feuchten Zustande aus reinen weissen Flocken, liess sich schwierig auswaschen, und war nach dem Trocknen spröde, hornartig durchscheinend und gelb. Sie löste sich in Essigsäure vollkommen, und wurde daraus durch Ferro- und Ferridcyankalium gefällt; mit concentrirter Salzsäure wurde sie schön violett, doch nie rein blaun; beim Kochen damit gab sie eine braune Flüssigkeit und schied braune Flocken aus. Bei achttägigem fleissigen Auswaschen liess sich aus dem mit Schwefelsäure erhaltenen Präcipitat fast alle Säure auswaschen, so dass beim Kochen mit Königswasser sich nur noch Spuren von Schwefelsäure auffinden liessen. Die bei 100° getrocknete Substanz war bernsteingelb; ihr Pulver wurde durch Erwärmen stark idioelektrisch; sie verbrannte fast ohne Rückstand, mit starkem Geruch wie verbrennendes Horn.

C	55,53	55,53
H	7,50	7,50
N	14,01	13,75
O	22,96	23,22
	100,00	100,00

Es stimmt dieser Erfund nicht zu reinem Proteïn, das mehr Stickstoff enthält; dagegen sehr nahe mit einer von Mulder gegebenen Analyse der Caseïnmodification aus der Buttermilch, worin Mulder 55,45 C, 7,31 H, 14,00 N, 21,84 O nebst etwas Schwefel und Phosphor fand.

Digitized by Google

In dem analysirten Hefenkörper dagegen war, schon nach seiner Gewinnung zu schliessen, kein Schwefel mehr vorhanden. Es bleibt unentschieden, ob der vergleichungsweise niedere Stickstoffgehalt eine Folge der geringen Ammoniakentwicklung ist, die, wie oben angeführt, schon sehr verdünntes Kali in der Kälte aus der Hefenzelle bewirkt, oder ob wir hier eine eigenthümliche Modification des Proteïns vor uns haben.

Der mit einer Mineralsäure ausgefällte kalische Auszug war immer noch gelb gefärbt, und gab beim Abdampfen und Reinigen von dem Kalisalze ein gelbbraunes Extract, dessen Natur seiner geringen Menge wegen nicht weiter erforscht wurde, und das vielleicht als Zersetzungsproduct aus dem Proteïnkörper durch die Gährung oder aber durch Kali hervorgerufen, anzusehen ist. Einmal wurde in der mit Säure versetzten und über dem Niederschlag stehen gelassenen klaren Flüssigkeit nach einigen Tagen Trübung beobachtet, und das Mikroskop zeigte darin ganz ähnliche (vegetabilische?) Bildungen, wie sie Andral und Gavarret in mehrern albuminösen und angesäuerten Flüssigkeiten entstehen sahen, und unter dem Namen *Penicillium glaucum* die mannichfaltigsten Formen zusammengefasst haben; auch in vorliegendem Falle waren diese Neubildungen nicht im Stande, Zuckerwasser in Gährung zu bringen.

Wenn sich der Zelleninhalt den Proteïnkörpern anschliesst, so nähert sich die Zellmembran der Hefenzellen in ihrem chemischen Charakter der Gruppe des Amylum oder der Cellulose, ein Verhalten, das sehr für ihre Pflanzennatur spricht, und sie von den thierischen Zellen ferne rückt. Die Hefenzellhaut ist ausgezeichnet durch die Festigkeit, mit der sie selbst sehr energischen chemischen Agentien widersteht. Concentrirtes Kali greift sie nur schwer an, nur concentrirte Mineralsäuren (aber nicht Salzsäure) zerstören sie, dagegen ist Essigsäure ohne allen Einfluss auf sie, scheint sie nur insofern schrumpfen zu machen, als die Säure durch Endosmose sie durchdringt und den Zelleninhalt auflöst oder herauszieht. Es ist sehr schwierig, sie ganz von einem Rückhalt an obengenanntem Proteïnkörper zu befreien, doch gelang es, sie so weit zu reinigen, dass sie bei der directen Stickstoffbestimmung nur noch ½ p. c. Stickstoff ergab. Nach achttägigem Behandeln mit immer neu aufgegossenem wässrigen Kali wurde sie mit Essigsäure und dann mit Wasser so lange gewaschen, als das Waschwasser noch beim Verdampfen einen Rückstand liess; es wurde so weit gebracht, dass die Asche der Substanz nur kaum noch alkalisch reagirte. Die frische, feuchte Zellmembran hat ein schmuzig weisses Ansehen; das Mikroskop erkennt darin deutlich die ausgewaschenen Bälge, aber diese selbst sind unversehrt, sie werden durch Jod rein gelb, ohne Spur einer blauen Färbung. Getrocknet wird dieselbe hellgelb, sehr schwierig pulverisirbar, verbrennt ohne ammoniakalischen Geruch mit Hinterlassung einer oft rein weissen, oft etwas bräunlichen Asche, die 1 p. c. betrug.

Die Elementaranalyse mit chromsaurem Bleioxyd ergab:

C	45,45	45,09
H	6,87	6,60
O	47,68	48,31

Diese Resultate stellen die Zellmembran der Hefe dem Skelett der Flechten nahe, welches nach Heldt und Rochleder im Mittel aus fünf Analysen aus 46,08 C, 6,67 H, 47,25 O besteht. Noch annähernder sind diese Resultate zu dem Skelett mancher holzartigen Schwämme, dessen Kohlenstoff meist um 45,0—45,5 p. c. schwankt. Da übrigens eine ganz vollständige Befreiung von dem letzten Proteïnrückhalte fast unmöglich schien, so könnte immer der Kohlenstoffgehalt in diesen Analysen etwas zu hoch gefunden worden sein, und er würde dann bei geringer Verminderung (um nicht ganz 1 p. c.) mit dem der Cellulose und des Amylums übereinstimmen. Letzteres, nämlich eine sogenannte Isomerie mit der Stärke, könnte aus folgendem Versuche noch wahrscheinlicher gefolgert werden: wird nämlich die reine Zellmembran der Hefe mehrere Tage lang mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird ein Theil davon gelöst; die Lösung wird, abgedampft und erwärmt, verkohlt; sie reducirt mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, beim Erhitzen dieses sehr schön zu rothem Oxydul, endlich giebt sie, mit Hefe versetzt, eine reiche Kohlensäureentwicklung; es zeigt sich also hier das paradox erscheinende Resultat, dass aus der Hefe, die den Zucker zersetzt, leicht selbst Zucker gebildet werden kann. Doch darf dieses weniger auffallen, seit Piria eine Gährung beschrieben hat, wobei Zucker gebildet wird (aus Salicin mit Emulsin).

Ueber den Ursprung der Hefenzellen wurden verschiedene Versuche angestellt, ohne ein entscheidendes Resultat zu gewinnen. Der Verf. weist nur auf die Anwesenheit kleiner Kügelchen in vielen Mehlsorten hin, die durch Jod nicht blau werden, und der Form und dem Ansehen nach den Fermentkügelchen auffallend gleichen; doch fandes sich in einem filtrirten, völlig klaren, und mit Papier bedeckten Malzauszug, der frisch durchaus keine Zellen enthielt, nach mehreren Tagen Trübung und entschiedene Bildung von Hefenzellen; eben so in einem mit Zucker versetzten Auszuge von *Secale cornutum*. Nie gelang es, weder entschieden eine Knospenbildung, noch ein Platzen der Hefenzellen und Ergiessen ihres Inhalts wahrzunehmen, ja es gelang letzteres nicht einmal durch das Compressorium hervorzubringen. Auch die, allerdings oft seltsame, fadenförmige, ästige und anderartige Aneinanderreihung der Hefenzellen erschien durchaus als ein Spiel des Zufalls.

Ueber die Wirkungsweise der Hefe hat der Verf. noch einige Versuche angestellt, die Hr. Prof. Liebig zu bestätigen die Güte hatte. Wird namlich frische Bierhefe mit Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht, so entwickelt sie daraus sehr schnell eine Menge Sauerstoff; eben so zersetzt sie den Wasserstoffschwefel, die jenem analoge, so leicht umsetzbare Substanz, bei geringem Schütteln sehr lebhaft. Wurde dagegen die Hefe ausgekocht, so hat

Digitized by Google

diese Wirkung ihr Ende erreicht. Amygdalin wurde durch Hefe nicht zersetzt. Hefe, die schon (aber erst seit etwa 24 Stunden) in stinkende Fäulniss übergegangen war, liess sich durch Zuckerzusatz wieder darin hemmen, indem jetzt aller Geruch verschwand, sich blos noch Kohlensäure entwickelte; wenn aber die Fäulniss schon länger gedauert hatte, schien der Zucker nicht mehr zersetzt zu werden, die Entwicklung übelriechender Gase dauerte fort. Jedes Ferment scheint seine Phasen zu haben, in denen allen es in Umsetzung, aber in verschiedener Art begriffen ist; je nach der Epoche der Umsetzung scheint nun dasselbe Ferment verschiedene Spaltungen anderer complicirter Atome zu veranlassen, worauf besonders von Frémy hingewiesen worden ist. In Betreff der Mittel, die die zymomotorische Kraft der Hefe aufheben oder vermindern, ist den Angaben von Quevenne fast nichts beizufügen; nur möge, im Widerspruch mit einem allgemeinen Vorurtheile, hervorgehoben werden, dass, wie auch Quevenne fand, selbst eine starke Lösung arseniger Säure die Gährung durchaus nicht aufhebt, kaum verlangsamt, ohne dass daraus ein sicherer Schluss gegen die belebte Natur der Hefe gezogen werden dürfte; denn auch nach der andern Gährungstheorie sollte arsenige Säure die Gährung aufheben, indem er den organischen Materien den Charakter der Unverwesbarkeit oder Unfähigkeit zu faulen mittheilte. Bei der stinkenden Fäulniss der Hefe findet eine Zerstörung ihrer Häute Statt, es bilden sich Infusorien und zahlose unendlich kleine Moleküle, wie bei allem letzten Zerfallen organischer Bildungen. (*Ann. d. Ch. u. Ph. LI. p.* 193—212.)

Einige Beobachtungen über das Asaron (den Asarumkampher), von Dr. Schmidt.

Die in den Wurzeln des *Asarum europaeum* enhaltene, mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz bildet nach dem Verf. klinorhombische Prismen mit sehr verschiedenen Combinationen. Die Analyse der Krystalle gab 69,5 C, 7,68 H, 22,82 O, ein von Blanchet und Sell etwas abweichendes Resultat. Der Verf. erwärmte sie daher mit starkem Alkohol bis zum Sieden des letztern, um sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Letzteres mochte etwa 10 Minuten gedauert haben, als ein interessantes Phänomen eintrat: die Masse färbte sich nämlich zusehens gelb, röthlich, roth; über Nacht war nur ein Theil herauskrystallisirt; der Rest, 4 Wochen lang unter einer Glocke dem freiwilligen Verdunsten überlassen, bildete eine rothe, amorphe, harzartige Masse, die, in Alkohol gelöst, wieder amorph eintrocknete, durch Wasser aus jener Lösung in amorphen, stark lichtbrechenden, lebhafte Moleculärbewegung zeigenden Kügelchen gefällt wurde, zwischen Uhrgläsern erhitzt, ohne zu sublimiren, verkohlte, demnach ihre frühern Eigenschaften fast vollständig eingebüsst hatte. Die Analyse ergab dennoch gleiche Zusammensetzung der Krystalle mit der amorphen Modification, und zwar im Mittel meherer Analysen:

Digitized by Google

	1. Krystall.	2. Amorph. Modific.
C	69,37	69,11
H	7,66	7,65
O	22,97	23,24

Die rothe Substanz scheint ein in sehr geringer Menge als färbende Materie gebildetes Oxydationsproduct zu sein, wie die spätern Versuche mit Salpetersäure, Chromsäure und andern Oxydationsmitteln direct bestätigten; das Wesentliche dieses Processes möchte aber wohl in einer ähnlichen Umsetzung der Elemente zu suchen sein, wie sie unter andern bei der Opiansäure beobachtet worden ist. Erhält man nämlich die Krystalle für sich längere oder kürzere Zeit bei einer 120° mehr oder weniger übersteigenden Temperatur, so erstarren sie proportional der Zeitdauer und dem Temperaturgrade viel langsamer wieder, war beides zu hoch getrieben, gar nicht mehr; eine Beweis, dass hier die Lagenveränderung der kleinsten Theilchen gegen einander nicht plötzlich, sondern allmälig mit zahlreichen Uebergängen eintrat. Der Verf. fand die Angabe seiner Vorgänger, dass der Siedepunkt dieser Substanz von 280° bis 300° steige, wo Zersetzung erfolgt, bestätigt, obschon es auf den ersten Anblick paradox erscheint, da die Krystalle zwischen Uhrgläsern leicht und vollständig flüchtig sind. Es beruht jene Erscheinung auf dem allmäligen Uebergang der krystallisirbaren in die amorphe Modification, wie der Verfasser sich durch das Misslingen einer Dampfbestimmung direct überzeugte, wo nämlich bei einer Temperatur des Metallbades von 290° leider nur der kleinste Theil der Substanz in Dampfform entwich, der Rest in dem Ballon jedoch, erst nach 4 Tagen theilweise erstarrend, offenbar aus einem Gemenge der 2 Modificationen bestand.

In Salpetersäure lösten sich die Krystalle leicht, die amorphe Modification schwerer, unter anfänglicher Bildung des vorhin erwähnten rothen Harzes; beide gaben Oxalsäure ohne krystallisirbares Zwischenproduct. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erfolgte unter Reduction der Chromsäure Bildung desselben rothen Harzes, das nicht weiter verändert wurde; dasselbe Product lieferte Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, während Bleihyperoxyd mit Säuren ohne Einwirkung war.

Durch Schmelzen in schwefligsaurem oder Chlorwasserstoff-Gas wurde das erwähnte rothe Harz nicht verändert, eben so wenig jedoch die reinen Krystalle.

Chlor wirkte sehr energisch, im Momente des Daraufströmens schmolz alles an den Wänden unter so heftiger Reaction, dass scheinbares Kochen eintrat; später, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber war, erfolgte die Absorption ruhiger, die anfangs roth gewordene Masse wurde grün und der Verfasser unterbrach die Operation, nachdem von 3,114 Gr. angewandter Substanz 1,440 Chlor aufgenommen waren. Für die vollständige Substitution des Wasserstoffs durch Chlor hätte jetzt die Analyse dieses grünen Products 47,4 C u. 4,3 H geben müssen; wäre die Absorption des Chlors jedoch

Digitized by Google

ohne Austritt einer äquivalenten Menge Wasserstoff erfolgt; so hätten erhalten werden müssen 47,4 C und 5,2 H, der Versuch gab aber 47,22 C u. 4,41 H, es war demnach der erstere Fall eingetreten.

Von diesem Austritte des Wasserstoffes in Form von Chlorwasserstoff kann der Verfasser jedoch nicht allein die heftige Reaction im Anfange der Operation herleiten, da jener Process (das Austreten von Cl H nämlich) noch ein paar Stunden in gleicher Weise, doch ganz ruhig fortdauerte; — es scheint demselben vielmehr ein die Lagenveränderung der Elementartheilchen gegen einander beim Uebergange aus dem krystallisirten in den amorphen Zustand charakterisirendes Phänomen zu sein, wie wir diesen Umsetzungsprocess z. B. beim Aldehyd, Chloral, den Cyansäuren etc. erfolgen sehen. Der directe Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollkommen; die Darstellung der analogen krystallisirbaren Chlorverbindungen gelang dem Verfasser nicht, da bei äusserer Abkühlung von vorn herein keine Einwirkung des Chlors erfolgte. Die amorphen Chlorverbindungen waren sämmtlich nicht flüchtig, grünen Harzen ähnlich, aus der alkoholischen Lösung in Wasser getropft, zahllose $^1/_{400}'''$ — $^1/_{800}'''$ Durchmesser haltende Kügelchen von starkem Lichtbrechungsvermögen in lebhafter Molecülarbewegung zeigend, die selbst nach Wochen keine krystallinische Structur wahrnehmen liessen. Die trockne Destillation dieser Chlorverbindungen gab Salzsäure, verschiedene gasförmige Producte, ein grünes dickflüssiges chlorhaltiges Oel u. Kohle im Rückstande. Das bei 220 bis 224° bei Destillation dieses Oels für sich Uebergegangene gab bei der Analyse

C	49,48
H	4,85
Cl	28,80
O	16,85

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und von wasserfreier SO_3 gab mehr complicirte Producte, in allen Regenbogenfarben spielend, zu deren weiterer Untersuchung es dem Verfasser an Material fehlte. Da diese Substanz einerseits im krystallinischen Zustande dem Laurineen-Campher, andererseits im amorphen den Harzen sich anschliesst, so hält sich der Verfasser für berechtigt, eine Formel mit 20 Aeq. Kohle als Basis dafür aufzustellen; die Formel $C_{20} H_{13} O_5$ entspricht vollkommen den gefundenen Zahlen, übereinstimmend mit der Chlorverbindung, deren Analyse der Formel $C_{20} H_{11} Cl_2 O_5$ entspricht.

Die Substanz enthielte darnach die Elemente von 2 At. der sogenannten wasserfreien Camphersäure minus 1 Aeq. HO, oder ihre Formel ist aus der vieler Harze — $C_{20} H_{16} O_2$ dadurch empirisch ableitbar, dass man 3 Aeq. H durch 3 O vertreten liesse; ob rationell, kann der Verf. nicht entscheiden, da directe Versuche in dieser Beziehung fehl schlugen, doch scheint es ihm aus eben diesem Grunde unwahrscheinlich.

Der Verf. theilt zum Schusse interessante, mit Hülfe des Mikroskops gemachte Beobachtugen über die verschiedene Krystallisation des Asarons unter verschiedenen Umständen mit, über welche wir auf das Original verweisen müssen. (*Journ. f. pr. Chem. XXXIII. p.* 221—229.)

Ueber ein neues Metall aus den Platinrückständen, das *Ruthenium*, von Claus in Kasan.

Der Verf. äussert sich in einem Briefe an Hess über seine Entdeckung folgendermassen: Endlich, nach zweijähriger, ununterbrochener Arbeit, ist es mir gelungen, das von mir schon früher angekündigte neue Metall in reinem Zustande darzustellen und auf eine einfache Weise aus den Platinrückständen zu ziehen. Das Metall habe ich bisher nur als ein schwarzgraues Pulver darstellen können, das bedeutend leichter als das Iridium ist. Es gehört zu der interessanten Gruppe der Platinmetalle, und seine Chloride und Doppelchloride sind denen des Iridiums sehr ähnlich. Die Aehnlichkeit des Kalium-Iridiumchlorides mit dem entsprechenden Salze des neuen Metalles ist so gross, dass Berzelius, dem ich eine Probe davon schickte, mir in einem Briefe erklärte, dass es ein Iridiumsalz sei; allein acht Tage später erhielt ich abermals ein Schreiben von ihm, in welchem er seine frühere Ansicht zurücknimmt, und es für das Salz eines ihm unbekannten Metalls hält. Das Metall hat aber so bestimmte und eigenthümliche Charaktere, dass man keinen Zweifel über seine Eigenthümlichkeit hegen kann. Sein höchstes Chlorid hat nämlich eine schön pomeranzengelbrothe Farbe und giebt, mit Ammoniak aus seiner wässrigen Lösung gefällt, ein schwarzes Oxyd als Niederschlag, während die Lösungen der Chloride der übrigen Platinmetalle durch Ammoniak, bei gewöhnlicher Temperatur, gar nicht gefällt werden. Die Lösung dieses Chlorides wird erst nach längerer Einwirkung von H S afficirt, es fällt ein anfangs braunes, später schwarz werdendes Schwefelmetall heraus und die Flüssigkeit färbt sich prachtvoll lasurblau. Diese Erscheinung ist davon abhängig, dass das H S das Chlorid, unter Abscheidung von etwas Schwefelmetall in ein blaues Chlorür überführt, das von H S fast gar nicht zersetzt wird. Thut man in die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung des pomeranzenfarbigen Chlorides eine Zinkstange, so fällt nach einiger Zeit ein schwarzes Metallpulver heraus und die Flüssigkeit färbt sich dunkelindigoblau, später wird alles Metall gefällt und die Lösung wird farblos.

Das Metall sowohl als alle seine Verbindungen geben mit vielem Salpeter stark geglüht eine schwarzgrüne Masse, welche sich in destillirtem Wasser zu einer schön pomeranzenfarbenen Flüssigkeit auflöst. Diese Lösung des metallsauren Kalis färbt organische Gegenstände schwarz und zersetzt sich durch Hinzuthun organischer Substanzen, z. B. Alkohol, durch Wirkung von Säuren u. s. w., wobei ein

Digitized by Google

ammetschwarzes Oxydkali herausfällt. Dieses letztere löst sich beim ieden mit Salzsäure vollkommen zu einer Lösung des pomeranzenarbenen Chlorides auf. Das Chlorid ist ungemein leicht zersetzbar, esonders in der wässrigen Lösung; unter Verlust von Chlor färbt es ich dunkelbraun, fast schwarz, manchmal kirschroth und lässt ein chwarzes, unlösliches Pulver fallen. In diesem zersetzten Zustande iat es eine ganz unglaubliche tingirende Kraft, so dass ein paar Milligramme des Chlorides im Stande sind, ein halbes Pfund Wasser fast undurchsichtig zu machen. Fällt man das Chlorid mit Ammoniak, löst hierauf den schwarzen Niederschlag in Salzsäure und raucht bis zur Trockene ab, so erhält man einen schmutziggrünen Rückstand, der in vielem Wasser gelöst eine undurchsichtige, schwarze, ins Kirschroth spielende Flüssigkeit giebt, welche beim Abdampfen, mit etwas Salpetersäure versetzt, die schönsten Farbenspiele zeigt, — sie wird erst violett, lasurblau, roth, gelb, und zuletzt beim Abrauchen bis zur Trockene, grün. Diese letzte Eigenschaft theilt das Salz mit der des Iridiumsesquichlorürs. Die übrigen Eigenschaften aber, das Verhalten zum Salpeter und Schwefelwasserstoff, sind so charakteristisch, dass die Eigenthümlichkeit dieses Metalls sogleich in die Augen springt. Die Verbindungsfähigkeit des Metalls mit Alkalien ist so gross, dass es sich beim Schmelzen mit Aetzkali darin vollständig auflöst und mit Wasser vermischt eine pomeranzengelbe Flüssigkeit giebt, welche ebenfalls metallsaures Kali ist. Daher kommt es auch, dass man das Metall nicht auf die Weise reduciren kann wie die übrigen Platinmetalle aus ihren Chloriden, indem man sie mit Natron mischt und stark glüht. Vermischt man Kalium oder Metallchlorid mit Natron und glüht, so löst sich der grösste Theil der Masse mit pomeranzenrother Farbe in Wasser auf.

Ich will dieses Metall Ruthenium nennen, weil es in geringer Menge in dem von Osann erwähnten weissen Körper vorkommt, der grösstentheils aus Kiesel-, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkonerde besteht, und von Osann für ein eigenthümliches Metalloxyd, das er Rutheniumoxyd nannte, gehalten wurde. Die Entdeckung des neuen Metalls ist Osann daher entgangen, weil er sein rohes Rutheniumoxyd zu wiederholten Malen mit Salzsäure auszog, diesen Auszug aber nicht untersuchte, sondern den unlöslichen Rückstand für das neue Oxyd hielt. Bei meinen Arbeiten mit dem Platinrückstande habe ich auch das Osann'sche Ruthenium erhalten, begabt mit allen den Eigenschaften, welche dieser Chemiker von ihm angiebt. Aus diesem Oxyde habe ich mit Salzsäure eine namhafte Menge meines Rutheniumoxydes mit etwas Eisenoxyd ausgezogen.

Nachdem ich bei kleineren Proben mich mit den Eigenschaften des Metalles bekannt gemacht hatte, war es mir leicht, dasselbe aus dem Platinrückstande darzustellen. Bevor ich jedoch mit dem Ruthenium genauer vertraut geworden war, hatte ich meinen ganzen Vorrath von Platinrückstand zur Aufschliessung einer einmaligen Schmelzung mit Salpeter unterworfen (das Aufschliessen mit Chlor im Grossen war zu umständlich und zu zeitraubend). Aus der geschmol-

zenen Masse stellte ich mir, auf eine eigenthümliche Weise, die verschiedenen Verbindungen der darin enthaltenen Platinmetalle dar, und erhielt dabei aus 15 Pfund Rückstand an 4 Unzen Osmiummetall. Bei dieser Arbeit habe ich schon früher als Fremy das osmigsaure Kali aufgefunden, doch auf einem andern Wege als er dargestellt. Es ist ein sehr schönes Salz, in regelmässigen Oktaëdern krystallisirend, von schwarzer, granatrother oder rosenrother Farbe. Die Farbe ist abhängig von der grössern oder geringern Schnelligkeit ihrer Bildung. Haben sie Zeit, sich aus einer nicht zu gesättigten Lösung bei langsamem Erkalten, zu regelmässigen grossen Krystallen zu gestalten, so sind sie schwarz mit granatrother Farbe in den Kanten durchscheinend; schiessen sie schnell aus einer gesättigten Lösung an, so sind sie granatroth, und befördert man das Ausscheiden des Salzes durch Umrühren, so werden die Krystalle pulverförmig und haben eine rosenrothe Farbe. Zu Pulver gerieben ist das Salz fast weiss; es ist KO + Os O3 + Aq 2. Es löst sich nun langsam in Wasser mit der Farbe des mangansauren Kalis. Beim Abdampfen zersetzt sich die Lösung theilweise, es entweicht freie Osmiumsäure, Os O4, es fällt schwarzes Osmiumoxyd, Os O2 + Aq heraus, die Flüssigkeit wird stark alkalisch und ein Theil des Salzes krystallisirt unzersetzt heraus. Diese Zersetzung kann verhindert werden, wenn man zur Lösung des Salzes viel freies Kali setzt. Säuren zersetzen die Auflösung des Salzes sogleich zu Osmiumoxyd und Osmiumsäure aus 2 (Os O3) wird Os O2 + Os O4. Auch dieses Factum habe ich früher als Fremy beobachtet. Das Oxyd hat die merkwürdige Eigenschaft beim Erhitzen in einer Glasröhre unter geringer Verpuffung in Osmiummetall und Osmiumsäure zu zerfallen; aus 2 (Os O2) entstehen Os + Os O4. Ueberhaupt habe ich die ganze Reihe der Osmiumverbindungen dargestellt. Osmigsaurer Baryt BaO + Os O3 + Aq bildet sich in schönen schwarzen, diamantglänzenden Krystallen, wenn man die Auflösung der Osmiumsäure mit einem Ueberschuss von Barytwasser vermischt. Die gelbe Flüssigkeit setzt nach vier Wochen das Salz ab. Ich stellte mir ferner aus diesen Auszügen der ersten Schmelzung mit Salpeter eine bedeutende Menge Iridiumsalze dar; unter andern bekam ich an 3 Unzen eines Iridiumsalzes, das sehr abweichende Eigenschaften hatte, das ich aber doch für Iridium hielt und dem andern Kalium Iridiumchloride zufügte. Damals war ich noch nicht genau genug mit den Eigenschaften der Rutheniumsalze bekannt; jetzt weiss ich, dass es Kalium-Rutheniumchlorid war. Es blieb mir nun nichts mehr übrig, als aus dem einmal mit Salpeter geglühten, mit Wasser und Säuren ausgezogenen Rückstande, den ich zur weiteren Bearbeitung bei Seite gestellt hatte, zu versuchen, Ruthenium darzustellen. Ich war so glücklich, aus diesem schon ziemlich erschöpften Rückstande nahe anderthalb Unzen Kalium Rutheniumchlorid auf folgende Weise zu gewinnen. Ich vermischte gleiche Theile Rückstand mit Salpeter und glühte in einem hessischen Tiegel, zwei Stunden hindurch, bei Weissglühhitze. Die geglühte Masse wurde noch glühend heiss mit einem eisernen Spatel

Digitized by Google

erausgenommen und nach dem Erkalten zu einem gröblichen Pulver errieben. Dieses zieht man mit destillirtem Wasser aus, indem an es damit stehen lässt, bis es sich klärt; hierauf dekantirt man ie vollkommen klare Flüssigkeit, welche eine schöne dunkelgelbe arbe hat. Das Ausziehen wird so lange fortgesetzt, bis nichts mehr usgezogen wird. Filtriren kann man die Flüssigkeit nicht, weil sie ch durch die Einwirkung des Filters zersetzt und diesen verstopft. ie enthält rutheniumsaures, chromsaures oder kieselsaures Kali, eine Spur von Rhodium und Iridium, nur eine unbedeutende Spur on osmiumsaurem Kali. Man versetzt die Lösung vorsichtig mit Salpetersäure, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwindet; ierbei fällt Rutheniumoxydkali und etwas Kieselsäure als sammetchwarzes Pulver heraus, während chromsaures Kali gelöst bleibt. ach dem Auswaschen löst man das Rutheniumoxydkali in Salzsäure, ampft die Lösung so lange ab, bis die Kieselsäure gallertartig geinnt, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Man kann zu besserer bscheidung der Kieselsäure nicht bis zur Trockne abrauchen, weil as Rutheniumchlorid dabei in ein unlösliches Chlorür zersetzt wird. ie filtrirte schön pomeranzengelbe Lösung engt man zu einem sehr eringen Volumen ein und vermischt sie mit einer concentrirten Aufösung von Chlorkalium, wobei sich das Salz Ko Cl 2 + Ru Cl 4 in raunrothen Krystallen abscheidet. Aus der von den Krystallen abegossenen Flüssigkeit gewinnt man beim Abdampfen noch viel Salz. urch Umkrystallisiren kann man das Salz noch mehr reinigen. (*Bulet. de la Classe physico-math. de l'Acad. de St. Pétersb. T. III.* . 311–316.)

Ueber neutrales und basisches Eisenchlorid, von C. Wittstein.

Nach folgender Methode erhält man das neutrale krystallisirte isenchlorid von stets gleicher Zusammensetzung: 1 Theil reine Eienfeil- oder Drehspäne übergiesse man in einem geräumigen Glaskolben nach und nach mit 4 Theilen reiner Salzsäure von 1,130 spec. ew., setze den Kolben in die Wärme, filtrire, wenn keine sichtliche inwirkung mehr statt findet, wasche das im Filtrum befindliche Eien mit etwas destillirtem Wasser aus, trockne es und bestimme sein ewicht. Man erfährt dadurch die Menge des aufgelösten Eisens, elche man sich anmerkt. Die klare hellgrüne Lösung giesse man n den vorher gereinigten Kolben zurück, setze ihr 2 Theile Salzäure von 1,130 und 1⅓ Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. hinzu, rhitze so lange, als noch gelbbraune Dämpfe entweichen, leere die elbe Solution in eine tarirte porcellanene Schaale aus, und rauche ie unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so weit ab, bis ine herausgenommene Probe beim Kaltwerden erstarrt und der Inhalt er Schaale noch viermal mehr wiegt als das aufgelöste Eisen. Nun telle man die Schaale auf einen Teller an einen kühlen Ort, bedecke

sie mit einer Glasglocke, und bestreiche, zur Abhaltung der Feuchtigkeit der Luft, den Teller da, wo ihn der Rand der Glasglocke berührt, mit Talg. In einigen Tagen wird die syrupsdicke Lösung vollständig in eine trockne krystallinische, aus kleinen rhombischen Tafeln bestehende Masse verwandelt sein, die man durch momentanes Erwärmen der Schaale leicht herausnehmen kann; man zerkleinert sie schnell und bewahrt sie in einem gutverschlossenen Gefässe auf.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

Fe	25,25	2	25,34
Cl	50,21	3	49,55
Aq	24,54	6	25,11
	100,00		100,00.

Bei weiterer Erhitzung giebt das Salz Salzsäure und Wasser und hinterlässt 50 p. c. eines dunkelbraunrothen zerfliesslichen Rückstandes der beim Glühen Chlor und Chloreisen entwickelt und reines Eisenoxyd hinterlässt, in Wasser nur zum Theil löslich ist, desgleichen in Weingeist, und nach der Analyse enthält:

$Fe_2 Cl_3$	47,41	1	49,21
$Fe_2 O_3$	49,86	2	48,04
Aq	2,73	1	2,75
	100,00		100,00

Derselbe ist wohl nur ein Gemenge von Eisenchlorid, Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat.

Dagegen bildet sich eine constante basische Verbindung, wenn man eine Lösung von Eisenchlorür in Wasser an der Luft stehen lässt. Es setzt sich allmälig ein gelbbraunes Pulver ab, welches beim Waschen mit Wasser sich zersetzt und am Ende nur Eisenoxydhydrat hinterlässt, dagegen, zwischen Papier gepresst und bei 50° C. getrocknet, besteht aus:

$Fe_2 Cl_3$	23,76	1	22,58
$Fe_2 O_3$	64,12	6	66,06
Aq	12,12	9	11,36
	100,00		100,00

Die von der Verbindung abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Chlor, bei längerm Stehen an der Luft trübt sie sich aber von Neuem. (*Buchn. Rep. XXXVI p.* 30—39.)

Kleinere Mittheilungen.

Warburg's Fiebertropfen. Auch A. Buchner sen. hat diese kleinen viereckigen 6 Drachmengläschen mit der Aufschrift: „Dr. Warburg's *Vegetabil fever drops Parker and Co.*“ vorkommende, von einer Broschüre von Dupuis in Mainz begleitete (in welcher erwähnt ist, dass Büchner auf

ichts metallisches, auch kein Morphin, Strychnin und Chinin gefunden habe), elbbraune, weingeistig, nach Campher und Safran riechende, intensiv bitter nd gewürzhaft schmeckende Mittel vor etwa einem Jahre untersucht. An em durch Destillation der mit Wasser verdünnten Tinctur erhaltenen Destilte liess sich der Campher- und Safrangeruch noch deutlicher wahrnehmen. er Rückstand bestand aus einer harzigen Substanz, welche zum Theil in ether löslich war, und einer goldgelben, sehr bittern, wässrigen Flüssigkeit, elche beim Verdunsten ein ebenfalls zum Theil in Aether lösliches Extract interliess. Das Aetherextract schmeckte gewürzhaft und bitter, war neutral, nm Theil im Wasser, völlig in Essigsäure löslich. Die essigsaure Lösung chmeckte sehr bitter, gab mit Ammoniak einen im Ueberschuss löslichen liederschlag, mit Chlorwasser für sich nichts, aber mit Ammoniakzusatz eine rüne Färbung; enthielt also ohne Zweifel Chinin. Schwefelsäure war icht vorhanden. Auch der in Aethe unlösliche Antheil enthält eine in Essigiure lösliche, mit Chlor und Ammoniak grün werdende Substanz (Chinin) nd daneben Schwefelsäure, ausserdem harzige Körper. (*Buchn. Rep. XXXV.* . 327—330.)

Mutterpflanze des *Costus arabicus*. Nach Falconer kommt die rabische Costuswurzel keinesweges von einer Doldenpflanze, sondern von eier Cynaree, *Aucklandia costus*, welche in Kaschmir *Kout* (arabisch *Koost*), in engalen *putchuk* heisst, aus Kaschmir in grosser Menge nach Punjab und von a nach Bombay und weiter nach China, dem rothen und persischen Meere, der durch Hindostan und Calcutta (und von da oft wieder nach China) gengt, und in China ganz so verwendet wird, wie früher der Costus von Römern und Griechen. Die Pflanze wächst in grosser Menge auf den Gränzgeirgen von Kaschmir, wird 6—7′ hoch, hat eine perennirende, dicke, ästige Wurzel, krautartige, runde, glatte Stengel, grosse Blätter und dunkelpurpurothe Blüthen. Im September und October, wenn der Stengel abstirbt, gräbt man die Wurzel, schneidet sie in 2—6″ lange Stücke und bringt sie so in den Handel. Man verwendet sie als Räuchermittel, als Aphrodisiacum und um die Würmer von den Shawls abzuhalten. (*Buchn. Repl. XXIV. p.* 382—385.)

Kalkgehalt des Veratrins. Nach Versmann ist das Veratrin in Folge der Anwendung des Kalks bei seiner Darstellung häufig kalkhaltig. Ein Kalkgehalt erleichtert auch das Trocknen und macht das Präparat schöner. Beim Einäschern ergiebt sich dieser Kalkgehalt leicht. Man entfernt ihn am besten durch Auflösung des Veratrins in Weingeist, Fällung mit Schwefelsäure, Filtriren, Verjagen des Alkohols und Ausfällen des Veratrins mit Ammoniak. (*Buchn. Rep. XXV. p.* 101—102.)

Fixirung des Moschusgeruchs durch Wachs. Die Beobachtung Pfeffer's, dass Moschus in Wachskapseln den Geruch verliere, bestätigt Kallhofert und weist nach, dass diess auf einer ähnlichen Fixirung des Geruchs beruhe, wie sie auch durch Goldschwefel, Schwefelmilch, Kalk, Kandelsyrup beobachtet und durch Ammoniakzusatz wieder aufgehoben wird. (*Buchn. Rep. XXXVI. p.* 97—99.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Apotheken-Verkauf.

Die privilegirte Apotheke einer Stadt von circa 3000 Seelen in der preussischen Provinz Sachsen soll verkauft werden. Das Nähere darüber theilen auf portofreie Briefe mit

die Herren **Lodde u. Urban** in **Leipzig.**

Erschienen ist:

Codex der Pharmakopöen. Sammlung deutscher Bearbeitungen aller officiell eingeführten Pharmakopöen und der wichtigsten Dispensatorien.

I. Section. Norddeutsche Pharmakopöen. 1stes Bdchen. Pharmakopöe für Schleswig und Holstein. 18 Ngr.

II. Section. Süddeutsche Pharmakopöen. 1stes Bdchen. Oesterreichische Pharmakopöe. 12 Ngr.

III. Section. Nordeuropäische Pharmakopöen. 1stes Bdchen. Dänische Pharmakopöe. 18 Ngr.

VII. Section. Aussereuropäische Pharmakopöen. 1stes Bdchen. Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika. 12 Ngr.

Das Werk erscheint in folgenden Sectionen:

I. Section norddeutsche Pharmakopöen (Borussica, Saxonica, Hanoverana, Slesvico Holsatica, Hassiaca, Hamburgensis);
II. — süddeutsche Pharmakopöen (Austriaca, Bavarica, Badensis, Wirtembergica);
III. — nordost-europäische Pharmakopöen (Danica, Suecica, Rothenica etc.);
IV. — nordwest-europäische Pharmakopöen (Londinensis, Edinburgensis, Dublinnensis, Batava etc.);
V. — westeuropäische Pharmakopöen (Gallica, Hispanica, Lusitanica);
VI. — südeuropäische Pharmakopöen (Schweizerische, Italienische, Griechische);
VII. — aussereuropäische Pharmakopöen (Nordamerikanische, Bengalische Pharmakopöe u. s. w.)
VIII. — allgemeinen Inhalts.

Jedes Bändchen bekommt hiernach seinen Sections- und Specialtitel.

Im Laufe jeden Jahres sollen ungefähr 6 Bändchen erscheinen.

Leipzig, im Novbr. 1844. ***Leopold Voss.***

Mineralien-Sammlungen für Pharmaceuten, ferner Gebirgsarten und Versteinerungen, in Sammlungen jeder Grösse, wie in einzelnen Exemplaren, worüber ausführliche Verzeichnisse gratis verabfolgt werden, empfiehlt billigst ***A. Krantz,*** Berlin, Brüderstrasse, Nr. 39.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

(*Nebst einer Büchcranzeige von F. Hirt in Breslau.*)

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. Decbr. 1844. № 55.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Untersuchungen über die Holzfaser und die Holzschwefelsäure, von Blondeau de Carolles. — Ueber das Leinöl, seine Zusammensetzung und seine Oxydationsproducte, von Dr. F. Sacc.

KL. MITTH. Verfälschung des Zinnobers mit Mennige. — Darstellung des baldriansauren Zinkoxyds. — Kohlensaurer und oxalsaurer Kalk im Pferdeharn. — Darstellung der Hippursäure aus menschlichem Urin. — Reinigung roher Salzsäure. — Bildung von Essigsäure in Eichenholz. — Erhöhung der oxydirenden Eigenschaften des Platinmohrs. — Analyse der Salzsoole von Salzungen im Herzogthume Meiningen. — *Chrysanthemum Leucanthemum* als Flohmittel.

Untersuchungen über die Holzfaser und die Holzschwefelsäure, von Blondeau de Carolles.

Der Verf. verwendete zu seinen Untersuchungen die Faser der Baumwolle. Diese zeigt unter dem Mikroskope eine Reihenfolge kleiner länglicher Schläuche, welche fortlaufend mit einander verbunden sind und eine schwärzliche Substanz enthalten, welche Payen mit dem Namen der incrustirenden Substanz der kleinen Schläuche (*sclerogène*) bezeichnet. Diese Masse lässt sich vollkommen isoliren, wenn man die Baumwolle mit einer kräftigen Säure behandelt, welche die äussere, sie einschliessende Faser auflöst.

Was den von Payen nachgewiesenen Stickstoffgehalt der Holzfaser betrifft, so hat sich der Verf. nach dem Verfahren von Lassaigne von der Anwesenheit desselben überzeugt; indessen fand er, dass er nur zufällig und nicht in chemischer Verbindung darin enthalten ist. Das Stickgas ist frei und scheint sich im Innern der Schläuche zu befinden, um sie ausgedehnt zu erhalten. In der That, wenn man Holzfaser oder Stärke mit Schwefelsäure zerreibt, so bemerkt man, dass sich aus der Masse kleine Glasbläschen entwickeln, die beim Verdünnen mit Wasser noch merklicher werden und aufgesammelt alle Eigenschaften des Stickstoffs zeigen.

Die Analyse der reinen Holzfaser gab dem Verf. andere Resultate als Payen. Er kochte sehr weisse Baumwolle ungefähr eine halbe Stunde mit stark durch Schwefelsäure gesäuertem Wasser, er-

Digitized by Google

setzte, nachdem sie dadurch zu einer Art Teig reducirt worden war, die obenstehende saure Flüssigkeit durch eine concentrirte Kalisolution und setzte das Kochen noch einige Zeit fort. Er bemerkte, dass die alkalische Flüssigkeit einen löslichen Stoff aufgenommen hatte, welcher ihr eine gelbliche Färbung verlieh, und dass die Baumwolle, nachdem sie ihre weisse Farbe verloren, eine ziemlich deutlich graue Färbung angenommen hatte. Die in der alkalischen Flüssigkeit gelöste Substanz zeigte alle Eigenschaften eines harzigen Stoffes. Hierauf liess man eine Behandlung mit Wasser, alsdann mit Alkohol, Aether und von Neuem mit Alkohol und kochendem Wasser folgen, trocknete dann bei 140° und analysirte die Substanz:

C	40,59	1	40,00
H	6,66	1	6,66
O	52,75	1	53,28
	100,00		99,94

Diese Resultate führen für die Zusammensetzung der Holzfaser zu der Formel CH O.

Holzschwefelsaure Salze. Wenn man in einem Mörser reine Holzfaser mit concentrirter Schwefelsäure zerreibt, so erhält man eine gummiartige Masse, welche nach und nach aus der lichtgelben in die dunkelviolette Färbung übergeht, während sich ein eigenthümlicher Geruch entwickelt. Sobald die Masse fast vollkommen flüssig geworden ist, das heisst, sobald sie nicht mehr durch ihr Anhaften die Bewegung des Pistills im Innern des Mörsers erschwert, so giesst man die Verbindung, welche sich gebildet hat, in eine ziemlich bedeutende Menge Wasser, damit sich während der Lösung die Temperatur nicht zu sehr erhöht; man erhält so eine gelbgefärbte Flüssigkeit, in welcher man einige Fragmente der organischen Substanz schwimmen sieht, welche die Säure nicht vollkommen angegriffen hatte. Durch die Sättigung dieser Lösung, zum Beispiel durch kohlensaures Bleioxyd, scheidet man die überschüssige Schwefelsäure ab und bildet eine besondere Art der zuerst von Braconnot aufgefundenen Salze.

Das holzschwefelsaure Bleioxyd ist weiss und zieht die Feuchtigkeit der Luft mit grosser Leichtigkeit und in solchem Grade an, dass es sich zuletzt in derselben auflöst; die so gebildete Lösung erscheint syrupartig, fast wie in Wasser gelöstes Gummi. Diese in Wasser so lösliche Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol u. Aether. Auf oben angegebene Art erhalten, muss man sie im luftleeren Raume und zwar unter 100° concentriren. Wenn dem holzschwefelsauren Salze dadurch, dass man es mehrere Tage im trocknen luftleeren Raume aufbewahrte, sein ganzes Wasser entzogen wurde, so erhält man eine weisse und zerreibliche Masse, welche bis auf 100° erwärmt, sich erweicht und, wie schon erwähnt, eine dunkle Färbung annimmt. Geht man nur wenig noch über diese Temperatur, so zersetzt sie sich und bildet Kohlenoxydgas und Essigschwefelsäure, ein

Digitized by Google

gelbliche flüchtige Flüssigkeit, deren lebhafter und durchdringender Geruch Thränen erregt. Diese Säure verbindet sich, bestimmte Salze bildend, mit den Basen. Ihre Zusammensetzung muss der der Campherschwefelsäure von WALTER entsprechen, das heisst ein Aequivalent Schwefel muss ein Aequivalent Kohlenstoff ersetzen, so dass ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_3 H_4 SO_6$ ausgedrückt werden würde. Der Verf. hat keine directe Analyse dieser Säure gemacht, wohl aber durch den Versuch erwiesen, dass man durch Destillation von holzschwefelsaurem Bleioxyd in einer kleinen Retorte als gasartige Producte Kohlenoxydgas und keine Kohlensäure oder schweflige Säure erhält.

Das holzschwefelsaure Bleioxyd krystallisirt federartig. Wenn man die syrupartige Flüssigkeit, welche das organische Salz enthält, behufs der vollkommenen Austrocknung unter den Recipienten der Luftpumpe bringt, so bemerkt man nach Verlauf einiger Zeit, dass sich Krystalle bilden; in Folge der Austrocknung jedoch verschwindet das krystallinische Ansehen, und man sieht bald nichts mehr als eine homogene, weisse, sehr zerreiblich gewordene Masse.

Das Salz enthält 22,61—23,74 PbO, woraus das Atomgewicht 5874—6167 folgt. Das Salz enthielt ferner 22,1 C und 4,02 H. Die Formel $C_{18} H_{20} O_{20}$, $2 SO_3$, PbO (oder $C_{18} H_{18} O_{18}$, $2 SO_3$, PbO + 2 aq) fordert 22,51 C, 4,16 H, 23,05 PbO und giebt das Atomgewicht 5996.

Auf in Wasser gelöstes holzschwefelsaures Bleioxyd liess der Verf. einen Chlorstrom einwirken. Die Flüssigkeit trübte sich nicht und es bildete sich auch kein schwefelsaures Bleioxyd. Offenbarer Beweis, dass der Schwefel sich schon mit dem Sauerstoffe zu Schwefelsäure verbunden befand. Die Flüssigkeit war stark sauer geworden. Es hatte sich Chlorwassersoffsäure gebildet auf Kosten einer gewissen Anzahl Aequivalente Wasserstoff, welche sich mit dem Chlor verbunden hatten und durch eine gleiche Zahl Aequivalente von diesem letztern ersetzt worden waren. Die Verbindung, welche sich hierbei erzeugt hat, ist gummiartig, transparent, hat einen kochsalzartigen Geschmack und zersetzt sich durch Einwirkung von Wärme leicht, indem das Chlor, welches in seine Zusammensetzung tritt, frei wird.

Der holzschwefelsaure Baryt zeigt Eigenschaften, welche denen der vorhergehenden Verbindurg analog sind; seine Darstellung erfordert jedoch besondere Vorsichtsmaassregeln, weil er sich beim Einflusse der Luft zersetzt. Sobald die Lösung der mit der Schwefelsäure verbundenen Holzfaser durch kohlensauren Baryt gesättigt worden ist, muss man sie so schnell wie möglich filtriren und sich beeilen, die filtrirte Flüssigkeit in den luftleeren Raum zu bringen, denn ohne diese Vorsicht genügt die in der Luft enthaltene Kohlensäure, die Flüssigkeit zu trüben und kohlensaures Baryt zu bilden. Das Salz besteht aus:

C	24,40	18	24,30
H	4,30	20	4,50
O	34,40	20	36,00
SO_3	18,00	2	18,01
BaO	16,86	1	17,20
	97,96		100,00

Holzschwefelsäure. Die holzschwefelsauren Salze sind wenig beständig; es geschieht oft, dass sie sich von selbst zersetzen. Diess ist z. B. der Fall mit dem holzschwefelsauren Baryt, welcher sobald er mit der Luft in Berührung kommt, sich trübt und kohlensauren Baryt und Holzschwefelsäure bildet.

Das holzschwefelsaure Bleioxyd zeigt diese freiwillige Zersetzung nicht, sie geschieht aber, wenn man die wässrige Lösung lange mit der Luft in Berührung lässt; man erkennt die Zersetzung leicht daran, dass die Flüssigkeit, welche es enthält, vermöge der nun freien Holzschwefelsäure sauer wird.

Löst man holzschwefelsaures Bleioxyd in Wasser und lässt durch dasselbe einen Strom von Schwefelwasserstoff gehen, so fällt derselbe Schwefelblei und in der Lösung bleibt Holzschwefelsäure zurück, welche man durch Abfiltriren und Concentriren der Flüssigkeit in freiem Zustande erhalten kann. Auf dem einen oder andern der angegebenen Wege erhalten, reinigt man die Säure, indem man sie in Wasser löst und alsdann durch ein Gemenge von Alkohol und Aether, worin sie ganz unlöslich ist, fällt.

So dargestellt, erscheint die Holzschwefelsäure mit allen Eigenschaften einer starken Säure. Sie stumpft die Zähne stark ab und erinnert an den Geschmack noch nicht reifer Früchte; an dem herben Geschmacke jedoch, den sie im Munde lässt, bemerkt man sogleich, dass sich eine anorganische Säure in der Verbindung befindet. Diese Säure, welche in syrupartiger Form erscheint und durchaus nicht krystallisirt, zeigt jedoch in gewissen Theilen ihrer Masse kleine weisse Punkte, welche wirklich Spuren von Krystallisation sind. Diese Neigung, welche sich auch im Safte der sauren Früchte findet, bemerkt man sehr leicht, wenn man eben Holzschwefelsäure in Wasser aufgelöst hat. Die krystallinischen Theilchen, viel fester beschaffen als die übrigen, widerstehen der Auflösung längere Zeit und werden alsdann von dem Reste der Säure, welcher sie umgab, getrennt.

Die Holzschwefelsäure ist zerfliesslich, zieht aus der Luft stark Feuchtigkeit an und zersetzt sich unter dem Einflusse der Wärme mit der grössten Leichtigkeit. So wie man der Lösung salpersauren Baryt oder basisch-essigsaures Bleioxyd zugesetzt hat, zersetzt sie sich, und der Niederschlag, welchen man erhält, besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd oder Baryt, und es bleibt in der Lösung eine organische Verbindung, welche nichts Anderes als Dextrin ist, zurück.

Der holzschwefelsaure Kalk erscheint eben so wie die vorhergehenden Salze in gummiartiger Form; er ist sehr zerfliesslich

Digitized by Google

:hr löslich in Wasser und sehr leicht zersetzbar durch Einwirkung er Wärme. Er besteht aus:

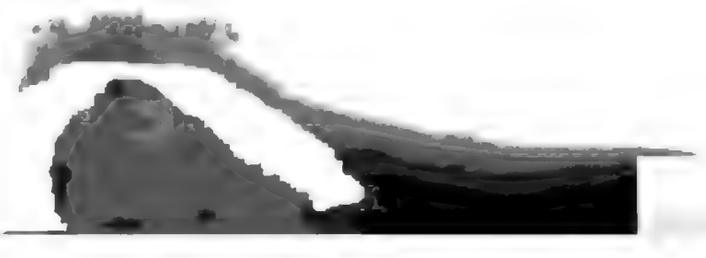
C	27,45	18	27,70
H	5,12	20	5,04
O	40,96	20	40,32
SO_3	19,70	2	20,20
CaO	7,00	1	7,18
	100,23		100,44

Der Verf. hat den holzschwefelsauren Kalk auf drei verschiedene Arten dargestellt. Einmal sättigte er, nachdem die Holzfaser durch Kneten mit concentrirter Schwefelsäure zu einem flüssigen Teige verwandelt worden war, unmittelbar mit kohlensaurem Kalke. Nach geschehener Sättigung brachte er das Ganze auf ein Filter, durch welches eine farblose Flüssigkeit ging. Nachdem dieselbe im luftleeren Raume abgedampft worden war, bildete sie ganz weissen holzschwefelsauren Kalk. Mittels eines so dargestellten Salzes erhielt man vorstehende Resultate.

Auf etwas verschiedenem Wege kann man zwei andere Arten holzschwefelsaure Salze erhalten. Sobald man die Holzfaser vermittelst Schwefelsäure zu Brei verwandelt hat, überlässt man die Masse einige Zeit der Ruhe. In einem Falle setzte man die Einwirkung zwölf, im andern vier und zwanzig Stunden lang fort; erst nach diesen beiden Zeiträumen bewirkte man die Sättigung. Das erstere der so dargestellten Producte bildete eine sehr deutlich gelb gefärbte Flüssigkeit, welche durch das Filter, auf welches man das Resultat der Sättigung durch kohlensauren Kalk gebracht hatte, durchging. Die Farbe der Flüssigkeit, welche man zweitens aus der durch vier und zwanzigstündige Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser hervorgegangenen Verbindung erhielt, war dunkelschwarz. Jede dieser beiden Lösungen lieferte, dem Eindampfen und alsdann dem Austrocknen im luftleeren Raume unterworfen, viel weniger gefärbte holzschwefelsaure Salze, als es die Flüssigkeiten, in welchen sie gelöst waren, hätten erwarten lassen; beide besassen eine hellgelbe Farbe.

Um eine Verwechslung zu vermeiden, wird der durch unmittelbare Sättigung des Products der Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzfaser erhaltene, oben beschriebene holzschwefelsaure Kalk mit A, das holzschwefelsaure Salz, welches aus der zwölf Stunden nach der Umwandlung der Holzfaser zu Brei geschehenen Sättigung hervorging, mit B, und endlich die Verbindung, welche sich nach vierundzwanzigstündiger Einwirkung der Schwefelsäure auf Holzfaser bildete, mit C bezeichnet.

Das Salz B besteht aus:



C	21,60	10	21,65
H	4,36	12	4,45
O	34,88	12	35,60
SO_3	28,90	2	29,60
CaO	10,36	1	10,54
	100,00		100,00

Das Salz C dagegen:

C	13,75	4	12,85
H	2,81	6	3,21
O	22,48	6	25,68
SO_3	43,62	2	42,95
CaO	15,50	1	15,25
	98,16		99,94

Es ist nach diesen Resultaten augenscheinlich, dass die Elemente welche in die Zusammensetzung der Holzfaser eingehen, sich darin im einfachsten Verhältnisse befinden, das heisst, dass jedes von ihnen mit einem Aequivalente hinzutritt. Man könnte sie das organische Molecül nennen, welches sich je nach der Beschaffenheit der Einflüsse denen es ausgesetzt ist, in verschiedenen Condensationsstufen befinden kann.

Aus den so eben angegebenen Resultaten dieser Untersuchungen geht noch hervor, dass eine starke Säure, sobald sie mit der Holzfaser in Berührung kommt, im Stande ist, den Condensationszustand der Elemente derselben zu verändern. So lieferte die Schwefelsäure, je nachdem sie eine mehr oder weniger lange Zeit auf die Holzfaser einwirkte, in dem einen Falle eine Verbindung, welche durch die Formel $C_{18} H_{18} O_{18}$, im zweiten durch $C_{10} H_{10} O_{10}$, und im dritten durch $C_4 H_4 O_4$ bezeichnet wird, und es ist wahrscheinlich, dass man, je nachdem man die Zeit, während welcher man die beiden Körper auf einander wirken lässt, verändert, alle zwischen den beiden erwähnten liegenden Condensationsgrade erhalten könnte. (*J. f. prakt. Chem. XXXII. p.* 427—441.)

Ueber das Leinöl, seine Zusammensetzung und seine Oxydationsproducte, von Dr. F. Sacc.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Leinöl war aus dem Samen des verflossenen Jahres kalt ausgepresst worden. Es besass eine schöne, lebhaft gelbe Farbe und war etwas dicker als das gewöhnliche Leinöl. Sein Geschmack war fade, aber sehr schwach.

Das Leinöl gesteht nicht, selbst nicht bei starker Kälte. Es ist löslich in Alkohol, noch mehr in Aether, unlöslich in Wasser und leichter als dieses. Es verseift sich sehr leicht mit den alkalischen Erden und mit Bleioxyd. Bei der Destillation in geschlossenen

Digitized by Google

efässen liefert es, ohne ins Sieden zu gerathen, eine reichliche Menge eisser Dämpfe, welche sich in dem Halse der Retorte zu einer klaen, farblosen, ölartigen Flüssigkeit condensiren, deren Geruch an risches Brot erinnert. Die Entwicklung dieser Dämpfe hört plötzlich uf, das Oel geräth ins Sieden, es bläht sich heftig auf, an seiner Oberfläche bildet sich ein Häutchen, welches platzt; von diesem Augenblicke an gehen stets brauner gefärbte Producte über, bis sich las Oel in eine gelatinöse caoutschukartige Masse verwandelt hat.

Behandelt man Leinöl mit salpetriger Säure, so wird es roth und zähe, aber es bildet sich keine Spur von Elaïdin. Durch Einleiten eines Stroms schwefliger Säure wird seine gelbe Farbe heller. Es setzten sich einige leichte Flocken ab, welche nichts anderes als Gyps sind.

Die Schwefelsäure coagulirt zuerst alles Oel, mit dem sie in unmittelbare Berührung kommt. Die Mischung nimmt eine Purpurfarbe an, welche in Violett übergeht, und sobald die Masse ganz schwarz geworden ist, entwickeln sich reichliche Mengen von schwefliger Säure und Ameisensäure. Sobald die heftige Action nachgelassen hat, erhält man eine schwarze, zähe Masse, welche sich in lange Fäden ziehen lässt, welche Eigenschaften sie auch nach dem Kochen mit Wasser beibehält. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol, aus welchem sie sich bei dem Abdampfen unverändert wieder ausscheidet. Die Alkalien verwandeln sie mit Leichtigkeit in eine schöne, gelatinöse, lichtgelbe Seife.

Beim Verseifen mit Natron liefert das Leinöl eine schöne Seife von gelber Farbe und eigenthümlichem, fadem Geruch. Zersetzt man diese Seife mit Chlorwasserstoffsäure, so scheiden sich fette Säuren in sehr beträchtlicher Menge ab, welche sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines gelben Oeles sammeln, das sich bald mit langen glänzenden, verflochtenen Nadeln erfüllt, welche, wie wir weiter unten noch ausführlicher darthun werden, nichts anderes als reine Margarinsäure sind. Die flüssige Säure, in welcher die Margarinsäurenadeln schwimmen, ist Oelsäure; man trennt sie von der Margarinsäure durch Filtration bei möglichst grosser Kälte.

Bei gelinder Wärme mit Wasser und Bleioxyd behandelt, liefert das Leinöl eine schöne hellgraue schmierige Seife und eine grosse Menge Glycerin. Schüttelt man die Seife mit Aether, so löst sich alles ölsaure Bleioxyd auf; was zurückbleibt, ist unreines, margarinsaures Bleioxyd.

Die ätherische Lösung des ölsauren Bleioxyds verharzt sich rasch mit dem Verdampfen des Aethers; es fällt ein weisses, basisches Salz zu Boden, über welchem sich ein saures, gelatinöses, durchsichtiges Salz von rothbrauner Farbe befindet, dessen Geruch an das Oel erinnert. Diese freiwillige Zersetzung des ölsauren Bleioxyds nöthigt bei der Analyse ganz besondere Vorsichtsmasssregeln zu gebrauchen.

Lässt man ölsaures Bleioxyd in dünnen Schichten auf Holz eintrocknen, so bildet es keinen firnissartigen Ueberzug, sondern löst sich, ähnlich wie Gummi, in Schuppen ab, weil ihm das Princip fehlt,

welchem der Leinölfirniss seine Haltbarkeit verdankt. Dieses Prinzip ist die Margarinsäure, welche vermöge ihrer Fettigkeit den Leinölfirnissen die charakteristische Geschmeidigkeit erhält.

Wenn man das ölsaure Bleioxyd in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die erhaltene Säure mit heissem Wasser auswäscht und in Aether aufnimmt, den man so schnell als möglich wieder verdunstet, so erhält man eine orangegelb gefärbte Oelsäure, welche viel weniger flüssig ist als die gewöhnliche, und 1 Aeq. Sauerstoff mehr enthält. Es ist jedoch vortheilhafter, das Bleisalz mittels Schwefelwasserstoffsäure zu zersetzen, die Säure in Aether aufzunehmen und denselben so schnell als möglich zu verdampfen. Auf diese Weise erhält man eine sehr flüssige, hellgelbe, geruchlose Oelsäure, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Oelsäure besitzt und bei der Analyse folgende Resultate gab:

C	75,459	75,560	46	76,03
H	10,643	10,650	39	10,74
O	13,898	13,790	6	13,23
	100,000	100,000		100,00

Die Zusammensetzung der wasserfreien Oelsäure ist $C_{46}H_{39}O_6$ und unterscheidet sich von der von VARRENTRAPP für die aus anderen fetten Körpern erhaltene Oelsäure aufgestellten Formel $C_{44}H_{39}O_6$ durch 2 Aeq. Kohle und 1 Aeq. Sauerstoff, welche sie mehr und 1 Aeq. Wassersoff, welches sie weniger enthält. Da jedoch VARRENTRAPP seine Resultate nach dem alten Kohlenstoffatomgewichte berechnet hat, so reducirt sich die Differenz in der Anzahl der Kohleäquivalente auf 1 Aquivalent. Diese Differenz, so wie der Sauerstoffüberschuss und die geringere Anzahl der Wasserstoffäquivalente reichen jedoch hin, um die Oelsäure des Leinöls als einen neuen, von der Oelsäure anderer Fette verschiedenen Körper zu charakterisiren.

Der in Aether unlösliche, oder wenigstens schwer lösliche Theil der Bleiseife besteht aus einem halbfesten Gemenge von margarinsaurem und etwas basisch ölsaurem Bleioxyd. Man zersetzt dieses Gemenge in der Wärme mittels Chlorwasserstoffsäure; beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrt auf ihrer Oberfläche eine geruchlose Substanz von glänzendem, krystallinischem Bruch, welche Margarinsäure ist verunreinigt mit Spuren von anhängender Oelsäure. Man löst sie wiederholt in Alkohol, in welchem sie in dem Maasse weniger löslich ist, als sie reiner wird, und erhält sie endlich in kleinen, völlig farblosen Krystallen, welche sich anfangs sternförmig um ein gemeinschaftliches Centrum vereinigen, sich dann aber zu blumenkohlartigen Massen vereinigen. Im Wasserbade geschmolzen, stellt diese Säure eine schön weise, perlmutterglänzende, sehr brüchige Masse dar, deren Inneres aus grossen, schönen Krystalllamellen besteht.

Das margarinsaure Natron krystallisirt aus einer siedenden Lösung, welche überschüssigen Alkohol enthält, beim Abkühlen in seinen schönen kleinen, seideglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln. Wenn nicht genug Alkohol vorhanden ist, um die ganze Menge des

Digitized by Google

Salzes aufzulösen, so schlägt sich ein Theil desselben beim Abkühlen in Gestalt einer homogenen, gelatinösen, opalisirenden Masse nieder, welche sich, sobald man sie mit einer hinreichenden Menge Alkohol schüttelt, in einen Brei von Krystallen verwandelt.

Das margarinsaure Silberoxyd, dargestellt durch Fällung einer Auflösung von margarinsaurem Natron in absolutem Alkohol mit einem Ueberschuss von Silbernitrat, schlägt sich in Gestalt einer opalisirenden, sehr voluminösen Gallerte nieder, welche zwischen Fliesspapier ausgepresst and dann im Wasserbade getrocknet, sich in eine feste Masse von weisser Farbe mit einem Stich ins Rosenrothe verwandelt; beim Erhitzen in einem Tiegel schmilzt sie zuerst, alsdann wird sie zersetzt; es entwickelt sich eine reichliche Menge von Dämpfen, welche sich zu einem dunkelbraunen Liquidum verdichten, während metallisches Silber zurückbleibt. Auf diese Weise wurde das Atomgewicht der wasserfreien Margarinsäure im Mittel zu 3354,70 gefunden.

Die Analyse des Silbersalzes ergab 54,14 C, 8,64 H, 29,38 Ag O, welche Zahlen der Formel $C_{34} H_{33} O_3 + Ag O$ entsprechen. Diess ist aber die Zusammensetzung des margarinsauren Silberoxyds.

Das reine Säurehydrat schmilzt genau bei 60°. Die Analyse lieferte 75,78 C, 12,46 H, wie das gewöhnliche Margarinsäurehydrat.

Eine leichte Methode, die Margarinsäure aus dem Leinöl darzustellen, besteht darin, das Oel mit Kalilauge zu verseifen; man erhält eine weiche, hellgelbe Seife, welche nach dem Ausscheiden mit Kochsalz eine schöne, feste Natronseife liefert, die einen schwachen, aber eigenthümlichen Geruch besitzt. Man lässt sie abtropfen, vertheilt sie halb trocken, so viel wie möglich, und bringt sie in dünnen Schichten an einen luftigen Ort von gelinder Temperatur. Die Seife, welche einen Ueberschuss von Alkali enthält, absorbirt mit Begierde Sauerstoff aus der Luft, wird gelb und trocken. Nach Verlauf von zwei oder drei Wochen wirft man sie in einen Ueberschuss mit Wasser verdünnter siedender Kalilauge. Sie löst sich alsbald auf und die Flüssigkeit nimmt dabei eine so dunkelbraunrothe Farbe an, dass sie schwarz erscheint. Man scheidet die Seife nunmehr durch Kochsalz, wobei der grösste Theil der färbenden Materien in der Mutterlauge bleibt. Es genügt, die Seife zwei- bis dreimal auf die angegebene Weise zu behandeln, um sie beinahe weiss zu erhalten. Man zersetzt sie nun mittels Chlorwasserstoffsäure; auf der Oberfläsche der erkalteten Flüssigkeit sammelt sich die Margarinsäure, welche man durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol reinigt.

Giesst man einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure in die rothen alkalischen Mutterlaugen, aus welchen das margarinsaure Salz abgeschieden worden ist, so erhält man ein braunes, schmieriges Harz, identisch mit demjenigen, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure bildet; es kann nur ein Oxydationsproduct dieser Säure sein; denn wir sehen sie bei der Entstehung dieses Harzes, welches den Uebergang zur Korksäure bildet, vollständig verschwinden.

Das Glycerin, welches man in grosser Menge aus dem Leinöl erhält, besitzt dieselben Eigenschaften, welche dem aus andern fetten Körpern dargestellten angehören.

Analyse der rohen Leinöls:

C	78,05	78,18	1056	77,92
H	10,83	11,09	870	10,58
O	11,12	10,73	108	11,50
	100,00	100,00		100,00

Wenn man 2 Aeq. margarinsaures und 2 Aeq. ölsaures Acrolein addirt, indem man für letzteres die Zusammensetzung $C_6 H_2 O$ zu Grunde legt, so erhält man Leinöl + 20 Sauerstoff.

Der Sauerstoffüberschuss kann nur von der grossen Begierde herrühren, mit welcher die Oelsäure dieses Element absorbirt, und welche so gross ist, dass, in offenen Flaschen stehen gelassen, ihre Oberfläche sich schon nach wenigen Stunden verharzt. Zieht man diesen Umstand in Betracht, so wird es nicht unwahrscheinlich, dass die Oelsäure in dem Leinöl mit der Formel $C_{46} H_{38} O_4$ existirt, welche in diesem Falle der wahre Ausdruck für die wasserfreie Säure sein würde.

Oxydation des Leinöls: Man mischt 1 Theil Leinöl mit 2 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure des Handels, der man ihr vierfaches Volumen Wasser zugesetzt hat, in einer Porcellanschale, welche wenigstens die doppelte Menge der Mischung fasst. Beim gelinden Erwärmen über einem mässigen Kohlenfeuer nimmt die Mischung eine schöne rothe Farbe an; bei längerer Einwirkung gerath dieselbe in ein leichtes Aufwallen, die Gasblasen platzen an der Oberfläche des Oels, ohne sie zu heben; es entwickeln sich keine Dämpfe von salpetriger Säure. Nunmehr fängt das rothe Oel an aufzuschwellen und ohne seine Farbe zu verändern, verwandelt es sich plötzlich unter reichlicher Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe, in eine Masse von membranenartiger Consistenz, sehr zähe, elastisch, von seidenartigem Ansehen, und durchsetzt von grossen, mit salpetriger Säure erfüllten Zellen. Diese Substanz erhebt sich kuppelförmig über die Salpetersäure, und würde sich ihrer Wirkung vollständig entziehen, wenn man sie nicht in kleine Stücke zerrisse und mit derselben wieder in Contact brächte. Nach und nach wird sie gelb, indem sie eine schmierige, harzartige Beschaffenheit annimmt. Trotz dieser Veränderung fährt das Oel fort sich aufzublähen, so lange die Oxydation dauert.

Beim Erkalten erhärtet die schmierige Masse zu einem hellgelben Harze, in welchem man einige krystallinische Schuppen bemerkt. Aus der Flüssigkeit, welche über demselben steht, krystallisirt eine grosser Menge Oxalsäure und Korksäure heraus. Schmilzt man das Harz, um es zu reinigen, wiederholt mit Wasser und löst es dann in siedendem Alkohol, so krystallisirt nach dem Abkühlen Margarinsäure in (zu der angewandten Menge) verhältnissmässig geringer Quantität. Die schmierig orangegelbe Masse, welche in Al-

ung bleibt, ist veränderte Oelsäure, leicht erkennbar an der tiefrothen Färbung, welche sie in Berührung mit kaustischen Alkalien annimmt. Verseift und aus der Seife durch Chlorwasserstoffsäure wieder abgeschieden, stellt sie ein halbflüssiges, klebriges, braunrothes Harz dar, dessen charakteristische Farbe mit Leichtigkeit den Augenblick erkennen lässt, in welchem die aus Leinöl erhaltenen Oxydationsproducte rein sind; als solche lassen sie sich nämlich erst dann betrachten, wenn sie sich mit den kaustischen Alkalien nicht mehr färben. Die Verbindung, welche sich bei der Verseifung des rohen Harzes bildet, enthält eine so enorme Quantität Wasser, dass es unmöglich ist, sie wie alle anderen Seifen mit Hülfe des Kochsalzes aus ihrer Mutterlauge abzuscheiden. Will man sie entfernen, so gewahrt man, dass sich, welches auch die Quantität des angewendeten Wassers sei, Alles in eine mehr oder weniger dichte gelatinöse Masse verwandelt hat; es bleibt nichts übrig, als sie zwischen Papier auszupressen. Sie ist sehr löslich im Wasser sowohl als im Alkohol. Wird sie in der Wärme mittels einer Säure zersetzt, so steigt auf die Oberfläche der Flüssigkeit ein dunkelbraunes Harz, welches in Wasser zum Theil sehr löslich ist; es ist halb fest und hat ein etwas krystallinisches Ansehen, was von der Margarinsäure herrührt, welche darin enthalten ist. Beim Kochen mit Wasser bläht sich das rohe Harz beträchtlich auf und lässt eine grosse Menge stechender Dämpfe entweichen, welche etwas an Pfeffermünze erinnern, und welche sich während der ganzen Dauer der Oxydation des Leinöls bilden. Bald hört jedoch das Aufbrausen auf und, einmal kalt geworden, hat die Masse ganz das Ansehen der braunen Substanz, welche man durch Zersetzung der Seife erhält. Dieses Harz besitzt die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in zwei Theile zu scheiden, wenn man es mit Wasser zum Sieden erhitzt; die eine steigt auf die Oberfläche, während die andere zu Boden sinkt. Es löst sich auch zum Theil in Wasser auf, welchem es selbst in der Kälte eine goldgelbe Farbe ertheilt.

Nachdem sich die zähe und membranenartige Masse verharzt hat, vermindert sich die Heftigkeit des Aufsiedens und es wird nunmehr nöthig, concentrirte Salpetersäure anzuwenden, welche man von Zeit zu Zeit erneut, um die Säuren, welche sie bereits enthält, nicht weiter zu zersetzen und die Oxydation des Restes zu beschleunigen. Endlich tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem sich das Harz plötzlich in eine ölartige Masse verwandelt, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt und mit einer Menge kleiner Blasen bedeckt ist, welche allmälig beinahe vollständig verschwinden. Man lässt nunmehr erkalten, die Flüssigkeit enthält Korksäure und Pimelinsäure, auf ihrer Oberfläche schwimmt eine hellgelbe Substanz von sehr krystallinischem Bruch. Man schmilzt sie auf dem Wasserbade mit Salpetersäure, bis sie fast weiss geworden, was der Fall ist, wenn die Oelsäure, welche sie mit Hartnäckigkeit zurückhält, beinahe vollständig zerstört ist. Man entfernt nunmehr durch Schmelzen mit Wasser die anhängende Salpetersäure und löst sie in siedendem Alkohol, a

welchem sie sich beim Abkühlen vollkommen weiss ausscheidet. Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in kleinen perlmutterglänzenden Sternen, welche sich jedoch bald in grosse, blumenkohlartige Massen verwandelt. Auf einem Filter gesammelt und im Wasserbade geschmolzen, stellt sie nach dem Erkalten, eine wachsartig glänzende, im Innern aus grossen seideglänzenden Krystallblättern bestehende Masse dar. Die Analyse hat dargethan, dass dieser Körper identisch ist mit der Margarinsäure, welche man durch Verseifung des Leinöls erhält; wie diese, zieht er sich heftig zusammen, wenn er aus dem flüssigen in den festen und krystallisirten Zustand übergeht. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

C	75,59
H	12,58
O	11,83
	100,00

Es bleibt noch übrig, die Oxydationsproducte des ölsauren Acroleïns zu beschreiben. Unter diesen tritt zuerst Oxalsäure auf, welche jedoch immer von Korksäure begleitet ist; ihre Menge ist jedoch so gering, dass man annehmen kann, dass sich zuerst der basische Theil des Leinöls, das Acroleïn, oxydirt. Die Oxalsäure braucht man nur an Kalk zu binden, um sie von der Korksäure zu scheiden. Wenn man nach der ersten Einwirkung die mit Oxalsäure gesättigten salpetersauren Mutterlaugen abgiesst und die Oxydation von Neuem mit concentrirter Salpetersäure beginnt, so erhält man eine enorme Quantität von Korksäure. Man muss sie mit der Mutterlauge alle vier bis fünf Stunden abnehmen, wenn man nicht viel verlieren will, denn bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure wird sie sehr bald angegriffen und verwandelt sich in ein sehr flüchtiges Oel, dass man an seinem Geruch nach Buttersäure erkennt.

Auf diese Weise erhalten, ist die Korksäure gelb und verunreinigt durch das Harz, welches alle Oxydationsproducte des Leinöls begleitet. Man krystallisirt sie drei- bis viermal aus Wasser um, damit die Salpetersäure so viel als möglich entfernt werde. Alsdann trocknet man sie zwischen Fliesspapier, schmilzt sie bei gelinder Wärme und destillirt sie so rasch als möglich; auf diese Weise bleibt nur wenig Kohle in der Retorte zurück. Das Product der Destillation, welches durch eine schwarze, harzartige Materie verunreinigt ist, deren Geruch an Aceton erinnert, wird in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt, welche man mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen hat und filtrirt. Aus der ablaufenden Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Korksäure in kleinen Nadeln, welche sich zu blumenkohlförmigen Massen vereinigen. Die Analyse der Säure selbst, so wie ihres Silbersalzes, bestätigt die Formel $C_8 H_6 O_3 + HO$ für das Korksäurehydrat, und $C_8 H_6 O_3 + AgO$ für das Silbersalz. Die geschmolzene Säure krystallisirt beim Erstarren in langen, seideglänzenden Nadeln.

Wenn man die salpetersäurehaltige Mutterlauge der Korksäure abdampft, so erhält man zuerst noch eine neue Quantität dieser Säure,

Digitized by Google

sdann krystallisirt eine Säure in grossen Körnern, oder harten gelbchen Tafeln, welche durch Destillation gereinigt wurde. Die Analyse ieser Säure führte zu der Formel $C_7 H_4 O_3 + HO$, welche nach AURENT der Ausdruck für die Pimelinsäure ist. Die Analyse der äure wurde durch die des Silbersalzes bestätigt.

Suchen wir nun, welchen Bestandtheilen des rohen Leinöls diese erschiedenen Oxydationsproducte angehören.

Die Margarinsäure existirt fertiggebildet in dem Oele. Durch ie Einwirkung der Alkalien und der Salpetersäure wird sie von dem nit ihr verbundenen Acrolein getrennt.

Die Oxalsäure entsteht aus dem Acrolein; schon seit langer Zeit weiss man, dass diese Säure durch die Oxydation des Glycerins erhalten wird.

Die Korksäure verdankt ihre Entstehung der Oxydation der Oelsäure. Behandelt man reine Oelsäure mit Salpetersäure, so verharzt sie sich unter gewaltigem Aufblähen; die Mutterlauge enthält Korksäure. Das schmierige Harz, welches sich dabei bildet, besitzt eine schöne citronengelbe Farbe; wiederholt mit Wasser geschmolzen, um die Salpetersäure zu entfernen und dann im Wasserbade abgedampft, bis sein Gewicht constant geworden ist, wird es dunkelbraun und verbreitet einen aromatischen Geruch. Es wurde mit Kali verseift, mit Chlorwasserstoffsäure wieder ausgeschieden, wohl ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet. Es enthielt nun 65,1 C, 9,2 H, 25,7 O $= C_8 H_7 O$.

Es ist bemerkenswerth, mit welcher ausserordentlichen Hartnäckigkeit diese Substanz dem Angriff der Salpetersäure widersteht; man möchte fast sagen, dass sie sich mit ihr verbindet. Nichtsdestoweniger verwandelt sie sich bei Anwendung von sehr concentrirter Salpetersäure zuletzt vollständig in Korksäure. Es ist diese Substanz, welche unter allen Oxydationsproducten des Leinöls sich durch die Einwirkung der Alkalien am stärksten röthet.

Obgleich die grösste Sorgfalt auf die Darstellung der Oelsäure verwendet wurde, so fand man doch immer unter ihren Oxydationsproducten ausser Korksäure auch Oxalsäure, aber in so ausserordentlich geringer Menge, dass man nicht annehmen kann, sie entstehe aus der Oelsäure selbst und nicht vielmehr aus den unwägbaren Mengen Aether, welche man nicht davon trennen kann.

Da das Glycerin bei der Oxydation nur Oxalsäure, die Oelsäure nur Korksäure liefert, so kann die Pimelinsäure, welche man aus der letzten Mutterlauge von der heftigen Oxydation des rohen Oels erhält, nur aus der Margarinsäure entstanden sein. Diess musste bewiesen werden. Allein vollkommen reine Margarinsäure, welche langsam mit der stärksten Salpetersäure oxydirt wurde, lieferte keine Pimelinsäure, sondern nur Bernsteinsäure. Die Pimelinsäure muss demnach ein Körper sein, welcher aus Korksäure und Bernsteinsäure entsteht. Mischt man in der That Bernsteinsäure mit einem Ueberschuss von Korksäure und erhitzt das Gemenge mit concentrirter Salpetersäure zum Sieden, so erhält man, nachdem durch Abdampfen der Ueberschuss von Kork-

säure entfernt worden ist, Pimelinsäure von der grössten Schönheit, welche keine Spur der Säure mehr enthält, aus welchen sie entstanden ist. Die Pimelinsäure bildet sich also durch eine Umwandlung der Korksäure, bei Gegenwart von Bernsteinsäure, unter dem Einfluss concentrirter Salpetersäure. (*Annal. der Chem. u. Pharm. LI. p.* 213—230.)

Kleinere Mittheilungen.

Verfälschung des Zinnobers mit Mennige kann nach Farrington durch das Braunwerden bei Behandlung mit Salpetersäure schon an sich, wegen der geringen Intensität dieser Färbung, nicht wohl erkannt werden, es nicht aber, wenn, wie diess oft der Fall ist, mit dem Zinnober zu Erhöhung der Farbe etwas Schwefelantimon sublimirt worden ist. Dann bildet sich bei Behandlung mit Salpetersäure Antimonoxyd und Schwefelsäure, letztere reisst das Bleioxyd nieder und man kann es dann nicht einmal durch Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit mehr erkennen. Nur bei sehr grossem Mennigegehalt hält jene Probe Stich. Sicherer ist allemal die Löthrohrprobe auf Kohle, oder das Uebergiessen des mit Salpetersäure behandelten und ausgewaschenen Zinnobers mit einer Schwefelleberlösung. (*B. Rep. XXV. p.* 216—220.)

Darstellung des baldriansauren Zinkoxyds. Barbet Latigue hat darüber einige Bemerkungen publicirt; die Baldrianwurzel soll nur ganz grob zerkleinert werden, um das Aufblähen bei der Destillation zu vermeiden; die Destillation ist sogleich abzubrechen, wenn das Destillat nicht mehr sauer reagirt; das zur Destillation verwendete Wasser ist anzusäuern, um den durch den kohlens. Kalk des Brunnenwassers entstehenden Verlust an Baldriansäure zu vermeiden; eben so muss das Kühlrohr so oxydfrei wie möglich sein. Die Abdampfung des mit einem Alkali gesättigten Destillats muss höchst vorsichtig geschehen und bei der Zersetzung ein Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden werden, in beiden Fällen verursachen die begleitenden organischen Substanzen leicht eine Färbung. Zu Sättigung der Baldriansäure ist ein ganz reines und frisch gefälltes Zinkoxyd zu verwenden, von dem ein Ueberschuss nicht schadet; man darf es dabei an dem nöthigen Wasser nicht fehlen lassen, damit sich nicht ein Theil des baldriansauren Zinkoxyds vor der Zeit abscheide. Die Krystallisation erfolgt am besten in flachen Porcellanschalen bei mässiger Wärme. In zu grosser Wärme scheidet sich das Salz zum Theil als weisses, fest anhängendes, wahrscheinlich wasserfreies Pulver ab. — Reines baldriansaures Zinkoxyd krystallisirt in biegsamen, perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, welche von Wasser nicht benetzt werden, bei 50° weich werden, bei 150—160° völlig schmelzen, aber dann das Wasser und einen Theil der Säure abgeben; in stärkerer Hitze zersetzen sie sich völlig unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe und Hinterlassung von Zinkoxyd. Verdünnte Mineralsäuren scheiden sogleich die Baldriansäure in öligen Tropfen ab; Salpetersäure von 1,2 greift es in der Siedhitze lebhaft an und bewirkt die Abscheidung eines weissen, in der Säure unlöslichen, in Wasser löslichen Körpers. Kochende Schwefelsäure treibt nur die Baldriansäure aus, ohne weitere Zersetzung. Das Salz

öst sich in Alkalien vollständig auf. (*Journ. de méd. de Bord.* 1844. *Oct.* p. 628—633.)

Kohlensaurer und oxalsaurer Kalk im Pferdeurin. G. Bird beobachtete in einem Pferdeurin die Bildung eines Absatzes, der unter dem Mikroskop sich aus lauter halbkugligen, divergirend strahligen, durchsichtigen Krystallgruppen bestehend zeigte. Essigsäure löste dieselben unter Aufbrausen auf, sie waren also kohlensaurer Kalk, und liess einige nicht zu verkennende octaëdrische Krystalle von oxals. Kalk ungelösl. (*Lond. méd. Gaz.* 1844. *Oct.* p. 49—51.)

Darstellung der Hippursäure aus menschlichem Urin. Ein Anonymus L. M. räth, menschlichen Urin abzudampfen, bis sich die Salze absetzen, dann starken Alkohol zuzusetzen und damit zu erwärmen, wobei Harnstoff, milchs. und hippurs. Salze in den Alkohol übergehen, während Harnsäure bei dem Rückstande bleibt. Die Lösung wird dann klar abgegossen, fast bis zur Trockniss abgeraucht, der Rückstand wieder in heissen Wasser aufgenommen, durch einen Strom von Chlorgas der Harnstoff zerstört und dann durch Zusatz von etwas Mineralsäure und Concentration die Hippursäure zum Krystallisiren gebracht. (*Lancet*, *Oct.* 1844. *p.* 129.)

Reinigung roher Salzsäure nach dem Vorschlage von Duflos wurde von Hensler und Riegel mit Glück ausgeführt. Man vermischte 15 Pfund concentrirte rohe Salzsäure mit 5 Pf. Wasser und 1 Loth Schwefeleisen, liess einige Zeit an der Luft stehen, goss dann klar in eine Retorte ab und destillirte bei mässigem Feuer $^3/_5$—$^3/_4$ über. Das Destillat war klar, farblos, von gehöriger Stärke und ganz rein. Im Retortenhalse wurde ein weissgelblicher Anflug bemerkt. (*Jahrb. f. pr. Ph. IX. p.* 111.)

Bildung von Essigsäure in Eichenholz. Nach Beobachtungen von Döbereiner und v. Gersdorf haucht Eichenholz in reiner Luft Essigsäure aus, die nur aus der Gerbsäure entstanden sein kann. Legt man in den Schubladen einer Kommode von Eichenholz Kalkhydrat und lässt es längere Zeit darin liegen, so lässt sich dann Essigsäure nachweisen. (*Journ. f. pr. Pharm. IX. p.* 235.)

Erhöhung der oxydirenden Eigenschaften des Platinmohrs. Nach Döbereiner wird die Gas condensirende und oxydirende Kraft des Platinmohrs, Platinschwamms, ja selbst der aus Chromeisen und Osmium-Iridium bestehenden russischen Platinrückstände durch schwache Befeuchtung mit Kalilauge ausserordentlich erhöht. (*Journ. f. pr. Pharm. IX. p.* 233—235.)

Analyse der Salzsoole von Salzungen im Herzogthume Meiningen. Nach Wackenroder enthält diese Salzsoole in 100 Theilen: 25,5454 Chlornatrium, 0,0586 Bromnatrium, 0,1388 schwefels. Natron, 0,2356 Chlorkalium, 0,0047 Chlormagnesium, 0,3024 schwefels. Kalk, 0,0142 kohlens. Kalk, 0,0827 kohlens. Magnesia, 0,0400 Kieselerde. (*Arch. d. Ph. LXXXIX. p.* 267—271.)

***Chrysanthemum Leucanthemum* als Flohmittel.** Cantraine macht darauf aufmerksam, dass man in Dalmatien diese Pflanze in die Betten und in die Lager der Hausthiere legt, um die Flöhe zu vertreiben, und zwar mit dem offenbarsten Erfolge. (*Arch. d. Ph. LXXXVIII. p.* 299.)

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Ein junger Chemiker,

welcher theoretisch vollkommen gebildet einen praktischen Cours zu seiner Ausbildung in einer chemisch-technischen Fabrik durch einige Jahre zu machen wünscht, kann gegen ein Honorar für Kost und Quartier Aufnahme finden.

Auskunft auf frankirte Briefe ertheilt Herr **J. B. Aupel,** bei Herrn Professor **Dr. Liebig** in **Giessen.**

Privilegirte Apotheken im Königreich Polen, dem Grossherzogthum Posen, in verschiedenen Provinzen Deutschlands sind im Werthe von 14,000 bis z. 100,000 Thlr. zum Verkaufe nachzuweisen durch

Breslau, im Novbr. 1844. ***J. H. Büchler,*** *Apotheker.*

Apothekeneinrichtung.

Für die **Zollvereinstaaten** übernehme ich bei ganzen vollständigen Einrichtungen in Glas-, Holz- und Porzellainbüchsen, die Versteuerung auf Glas mit 2 Ngr. (7 kr. Rchs. Mze.), auf weisses Porzellain 2½ Ngr. (9 kr. Rchs. Mze.), Holzbüchsen 3 Pfennige (1¼ kr. Rchs. M.) pr. Stück im Durchschnitte, wodurch sich jeder eine sichere Berechnung machen, und wenn die Herren Pharmaceuten Alles bei mir bestellen, sich des Vortheils einer durchaus gleichförmigen Schrift in **allen** Standgefässen versichert halten, und überzeugt sein dürfen, dass sie bei Glas- wenigstens ein Dritttheil, bei Porzellain- und Halbbüchsen ein Fünftheil im Preise gegen andere Bezugsquellen ersparen.

Der Ruf, den das böhmische Glas und Porzellain besitzt, und die vielseitige erworbene Erfahrung in dem Einrichtungsgeschäfte gewähren mir die Beruhigung, dass auch ferner meine Dienste allen Pharmaceuten willkommen sein werden.

W. Batka in **Prag.**

Werthvollste und dabei billigste Weihnachtsgeschenke für Pharmaceuten und Mediciner

zu haben in allen Buchhandlungen.

Getreue Abbildung aller officinellen Pflanzen,

mit ausführlicher Beschreibung von Dr. Ed. Winkler. Preis per Lief. nur 7½ Ngr. oder 6 gGr. (Eine fein colorirte Abbildung kaum 1 Gr.) 3te Auflage.

Deutschlands Flora

in naturgetreuen Abbildungen von Dr. Linke. Preis pr. Lief., 16—20 Pflanzen enthaltend, nur 7½ Ngr. (6 gGr.). (Ein color. Abbild. mit Text sonach kaum vier Pfennige.)

Leipzig. ***C. B. Polet.***

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. Decbr. 1844. № 56.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die Vermittlung der Gährung durch Ammoniaksalze und poröse Körper, von BRENDECKE. — Einige Versuche über die beiden eigenthümlichen Stoffe der Chinawurzel, von REINSCH. — MULDER's Ansichten und Versuche über die Natur der Hefe. — Versuche über das Gelbwerden der Jodkaliumsalbe, von KALLHOFERT.

KL. MITTH. Darstellung des Inulins. — Zugutemachung ranziger Butter, nach KÖHNKE. — Darstellung von Jodammonium. — Zur Darstellung des jodsauren Kalis. — Destillirte Wässer. — Abyssinische Pflanzen.

Ueber die Vermittlung der Gährung durch Ammoniaksalze und poröse Körper, von BRENDECKE.

Dem Verfasser gelang es nicht, durch einen blossen Zusatz von weinsaurem oder citronensaurem Ammoniak Stärkezuckerlösung bei 20 bis 26° in Gährung zu versetzen (viele andere Salze hatten eben so wenig Erfolg). Dagegen gelang diess, wenn er einen porösen Körper zugleich in die Flüssigkeit brachte. Als solcher wurde zuerst fein zerschnittenes, mit Wasser, Weingeist, verdünnter Kalilauge und zuletzt wieder mit Wasser völlig erschöpftes Roggenstroh angewendet. Vorläufige Versuche zeigten, dass Stärkezuckerlösung, am Boden mit einer zollhohen Schicht solchen Strohes versehen und mit etwa 3 p. c. weinsaurem oder citronsaurem Ammoniak versetzt, bei 20—26° ganz deutlich in geistige Gährung überging, doch bildete sich neben Weinsäure und Kohlensäure stets auch Milchsäure und Dextrin. Andere Salze waren ohne Einfluss. Diese Beobachtungen veranlassten zu Versuchen in grösserem Maassstabe.

I. Weingeistige Gährung. Aus zwei Pfund Kartoffelstärke wurde mittels Schwefelsäure Stärkezucker dargestellt, derselbe, ohne ihn vorher durch Weingeist von seinen geringem Gypsgehalte zu befreien, in dem zehnfachen destillirten Wasser aufgelöst und in vier offene Glasflaschen, die davon bis zu ¾ sich füllten, gethan. Darauf wurden zu der ganzen Flüssigkeitsmenge einige Hände voll grobes, wie oben beschrieben, erschöpftes, aber vorsätzlich nicht mit Alkohol behandeltes Strohpulver, gleichmässig vertheilt und geschüttet. Dasselbe war vorher mit aus drei Drachmen krystallisirter Weinsäure

Digitized by Google

dargestellter saurer weinsaurer Ammoniakflüssigkeit eine Zeit lang digerirt worden.

Die Flüssigkeiten der ersten beiden Flaschen wurden beständig in einer Temperatur von 20 bis 25° R. erhalten. Nach einigen Tagen war die Gährung vollkommen, wie mit Ferment angesetzt, im Gange. Eine dieser Flaschen wurde täglich einige Male umgeschüttelt und dadurch die Gährung beschleunigt. Bei der andern Flasche musste die sich entwickelnde Kohlensäure durch eine verdünnte wässrige Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul streichen. Keine Färbung derselben zeigte Spuren von Ammoniak während der ganzen Dauer der Gährung, die sehr gut von Statten ging.

Die dritte Flasche war theilweise einer Temperatur von 30 bis 40° R. ausgesetzt, was zur Folge hatte, dass sich die Flüssigkeit mehr als die andern gesäuert hatte.

Die vierte Flasche erhielt oft nur eine Temperatur von 12 bis 15° R., was ebenfalls eine stärkere Säuerung und gelindere Gährung zur Folge hatte.

Nach 10 Tagen wurden die Versuche unterbrochen. Sämmtliche Flüssigkeiten mit dem grössten Theile des Strohpulvers in eine sehr reine Destillirblase gethan und etwa der achte Theil abdestillirt, das Destillat darauf bei sehr gelindem Feuer rectificirt, lieferte über 5/4 Pf. 43procentigen Alkohol. Derselbe hatte keine Spur von Kartoffelfuselölgeruch, obwohl er anfangs einen schwachen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besass, der sich allmälig verlor. (Denselben Geruch hat das Destillat, was man erhält, wenn concentrirte Stärkezucker- oder Milchzuckerauflösung mit kaustischem Kali destillirt wird.)

Ein Theil des Strohpulvers war, mit der gegohrenen Flüssigkeit noch getränkt, in ein leicht verschlossenes Glas gethan und an einen ganz gelinden warmen Ort gestellt. Schon nach einigen Tagen roch der Inhalt der Flasche sehr lieblich nach Essigäther.

Um jede Abwesenheit einer Spur Gährungsstoffs sowohl im Strohpulver, als auch beim Stärkezucker zu beweisen, wurden:

1. erschöpftes Strohpulver und destillirtes Wasser;
2. Stärkezuckerauflösung und erschöpftes Strohpulver;
3. eine wässrige Auflösung von saurem weinsaurem Ammoniak mit erschöpftem Strohpulver,

zugleich mit obigen Versuchen in gleicher Temperatur längere Zeit hindurch erhalten, ohne dass sich die geringste Gährung zeigte.

Zur weitern Erforschung der Wirkungsweise zellenartiger Substanz wurden die Versuche statt mit erschöpftem Stroh, nun auch mit ähnlichen Körpern, auch mit solchen von blos poröser oder porös-faseriger Structur angestellt und überraschende Resultate erhalten.

1. Mit zerriebenem, feinfasrigem, weichem Federalaun. Nach drei Tagen fing deutliche Kohlensäureentwicklung an. Zuletzt kam die Mischung in sehr gute geistige Gährung. Nur war es nöthig, öfter umzuschütteln, weil der Federalaun durch seine Masse hindert, mit Kohlensäurebläschen erfüllt, sich oben auf der Flüssigkeit zusam-

menballte und nun die Kohlensäure nicht gut entweichen liess, in Folge dessen die weingeistige Gährung nicht recht fortschreiten konnte. Von der ausgegohrenen Flüssigkeit wurde Alkohol durch Destillation erhalten.

2. Mit fein zerschnittenem, gewaschenem und zerriebenem Druckpapier. Gab ein ähnliches Resultat wie mit Federalaun, nur fand hier noch stärkeres Zusammenballen Statt, weshalb ein öfteres Umschütteln noch nöthiger war.

3. Mit frisch geglühtem und dann mit destillirtem Wasser gewaschenem Tannenholz-Kohlenpulver. Schon nach 24 Stunden zeigte sich gelinde, aber deutliche Kohlensäureentwicklung, und nach 2 Tagen eine stärkere. Am dritten Tage konnte man aus dem Kohlenpulver grosse Gasblasen hervortreten sehen, was bei gelindem Anrühren besonders häufig war. Am fünften Tage war die Gährung gut im Gange, wurde aber durch Umschütteln befördert, weil die Kohlenpartikelchen sich zu leicht wieder am Boden sammelten.

4. Mit Salzsäure behandeltes Beinschwarz, was darauf mit roher Pottasche geglüht, wieder mit Wasser ausgelaugt und zuletzt mit Salzsäure behandelt, ausgewaschen und getrocknet war. Verhielt sich sonst wie frisch geglühte Tannenholzkohle; es dauerte aber länger, ehe die Gährung in gehörigen Gang kam.

5. Mit ganz reiner Kartoffelstärke. Nach zwei Tagen entstand deutliche Kohlensäureentwicklung. Die Gährung musste durch Umschütteln befördert werden, weil die Stärke sich leicht zusammenballte. Durch Destillation wurde Alkohol erhalten.

6. Mit unter Wasser fein zerriebenen Zinnblättchen (sogenanntem unechtem Blattsilber). Nach 4 Tagen war entschieden Gährung eingetreten. Durch Umschütteln wurde die Gährung anfangs befördert. Später schwärzte sich ein Theil der Zinntheilchen und wurde auch zum Theil in eine weisse flockige Materie verwandelt, worauf die Gährung, ohne Umschütteln, von selbst sich kräftig fortsetzte. Durch Destillation wurde Alkohol erhalten.

7. Mit unter Wasser fein zerriebenem echtem Blattgolde. Es konnten nur Spuren von Gasentwicklung wahrgenommen werden, und zwar nur beim Umrühren der Flüssigkeit. Die sehr feinen Kohlensäurebläschen stiegen dann mit Goldtheilchen in die Höhe. Eine eigentliche Gährung konnte aber nicht bewirkt werden. Das Gold fiel zu schnell zu Boden. Durch öfteres Umschütteln wurde die Reaction nicht vermehrt.

8. Mit gewaschenen Schwefelblumen. Nach einigen Tagen fing Kohlensäureentwicklung an. Am dritten und vierten Tage kam die Gährung so gut in Gang, wie es von einem solchen bald wieder zu Boden sinkenden Körper nur erwartet werden konnte. Durch Umschütteln wurde die Gährung, wie bei den andern pulverförmigen Körpern beschleunigt und im besten Gange erhalten. Im Anfange entwickelte sich neben der Kohlensäure auch Schwefelwasserstoffgas, was durch den Geruch und durch Bleiessigpapier sehr leicht zu erkennen war. Nach und nach hörte die Schwefelwasserstoffentwickelung ganz

Digitized by Google

auf und ein Asa foetida- oder zwiebelartiger Geruch trat sehr stark hervor. Dabei blieb die Gährung fortwährend im Gange. Nach beendigter Gährung wurde vom Ganzen, bei gehörig kühl gehaltener Vorlage, ein Theil abdestillirt und das Destillat wieder rectificirt. Die rectificirte Flüssigkeit verhielt sich wie eine Auflösung von Mercaptan in Alkohol.

9. Mit gewöhnlichem Beinschwarz. In den ersten Tagen stellte sich Gasentwicklung ein; später war sie kaum bemerkbar. Die Flüssigkeit fing an sauer zu reagiren und bekam einen Geruch nach etwas altem Stärkekleister, der bald in einen nicht unangenehmen Buttergeruch überging. Der Geschmack der Flüssigkeit war wenig säuerlich und dem eigenthümlichen, nicht unangenehm ranciden Geschmacke der Butter gleich. Enthielt sie noch unzersetzten Stärkezucker, so schmeckte sie ähnlich wie frische Buttermilch. Sobald B. glaubte, dass sich durch Gährungswärme die Flüssigkeit nicht wesentlich mehr verändere, wurde dieselbe in eine Retorte gethan mit Zusatz von so viel Salzsäure, dass kein Aufbrausen entstand und ein Theil davon in eine gut abgekühlte Vorlage destillirt. Von dem Erhaltenen wurde darauf nochmals nur ein kleiner Theil überdestillirt. Das so erhaltene Product war eine ziemlich concentrirte Lösung von Buttersäurehydrat in wässrigem Alkohol. Diese liess sich durch ihren auffallenden Geruch, ausser an den übrigen charakteristischen Eigenschaften leicht erkennen. Einen geringen Geruch nach Schwefelwasserstoff, von Einwirkung der Salzsäure auf das Schwefelkalium des Beinschwarzes herrührend, verlor sie bald. Der Alkohol wurde erhalten, indem die Buttersäure von Neuem einer gelinden Destillation unterworfen wurde, nachdem sie vorher mit Kreide übersättigt war. Ob sich bei diesem Versuche auch Milchsäure gebildet hatte, hat der Verf. nicht untersucht.

Zum Schlusse der Versuchsreihe bemerkt der Verfasser, dass es auch gelingt, mit weinsaurem oder citronensaurem Ammoniak versetzte Stärkezuckerauflösungen, wenn die Versuchsflüssigkeiten vorher nicht filtrirt waren, in Gährung zu bringen; indem die diese Trübung bewirkenden Körper die Stelle der porösen pulverförmigen Körper vertreten. Es bildet sich dann eine ordentliche Fermentdecke, nur ist es nöthig, zuweilen durch Umschütteln der Gährung nachzuhelfen.

II. Milchsäure bildende Gährung. Die Versuchsflüssigkeiten, welche durch saures weinsaures Ammoniak in weingeistige Gährung gebracht wurden, enthielten im Destillationsrückstande ausser dem unzersetzten sauren weinsauren Ammoniak mehr oder weniger Milchsäure und dextrinartige Körper. Und zwar schien die Menge der gebildeten Milchsäure ganz davon abzuhängen, ob die Substanzen, welche die Kohlensäure des zersetzten Stärkezuckers an die Oberfläche der gährenden Flüssigkeit bringt (erschöpftes Strohpulver, Kohlenpulver, Federalaun, Stärke etc.), durch ihr spec. Gewicht oder sonstige physische Beschaffenheit weniger oder mehr geeignet sind, diese Translocation zu bewerkstelligen. War dieser Translocation wegen physischer Beschaffenheit der Gährung vermittelnden Kör-

Digitized by Google

per, oder wegen eines zu hohen oder zu niedern Wärmegrades der Gährungsflüssigkeit, wodurch dieselbe ein zu grosses oder zu geringes spec. Gewicht erhält, nicht gehörig Genüge geleistet, so wurde die weingeistige Gährung, wenn sie nicht ganz aufhörte, doch mehr in eine Milchsäure bildende oder schleimige Gährung verändert.

Bringt man demnach eine stärkezuckerhaltige Flüssigkeit durch gewöhnliches Ferment in geistige Gährung, so wird ein bestimmter Temperaturgrad angezeigt werden können, bei welchem die Gährung am besten vor sich geht. Wendet man aber Gährung vermittelnde Substanzen an, deren spec. Gewicht oder sonstige physische Verschiedenheiten in Beziehung auf gewöhnliches Ferment abweichen (sich z. B. zusammenballen, oder an denen die Kohlensäure fester adhärirt etc.), so wird für jede dieser Substanzen auch ein verschiedener Wärmegrad oder Concentrationsgrad der zuckerhaltigen Flüssigkeit erforderlich sein.

In etwa 2 Zoll lange Stücke geschnittenes Roggenstroh wurde auf früher angeführte Weise durch destillirtes Wasser, Kali etc. gänzlich erschöpft. Nun suchte man sorgfältig von den ganz unbeschädigten Stücken so viele aus, dass davon zwei etwa ½ Zoll dicke feste Bündel hergestellt wurden, die man mittels eines Fadens, den man ein paar Mal um die Mitte ihrer Axe band, leicht so erhielt. Darauf erfüllte man zwei gläserne Flaschen, welche mit einer hinreichend grossen Mündung versehen waren, bis zu ¾ ihres Raumes mit Stärkezuckerauflösung und that in jede derselben eines von den Strohbündeln, vorher so zugerichtet, wie es bei den Versuchen einzeln beschrieben werden wird. Die Flaschen wurden mit Versuch α und β bezeichnet.

Versuch α. Nachdem in das eine Ende des Strohbündels ein Stück Feuerstein so befestigt war, dass dasselbe aufgerichtet auf dem Boden der gefüllten Flasche stehen bleiben musste, wurde dasselbe mit einer concentrirten Auflösung von saurem weinsaurem Ammoniak, dessen Salzgehalt 2 p. c. vom Zuckergehalte der Stärkezuckerauflösung enthielt, digerirt; darauf in die Versuchsflüssigkeit gethan und diese in eine Temperatur von 20 bis 25° R. gestellt.

Versuch β. Das zweite Strohbündel, was ebenfalls mit einer solchen Auflösung von saurem weinsaurem Ammoniak vorher digerirt war, befestigte man an einem Faden und senkte es so weit horizontal in die Flüssigkeit, dass die Hälfte noch herausragte. Dann stellte man das Ganze ebenfalls in eine Temperatur von 20 bis 25° R.

In den ersten Tagen blieben beide Versuchsflüssigkeiten fast unverändert. Nach und nach sammelten sich bei beiden Versuchen zwischen dem Stroh grosse Bläschen von Kohlensäure, die aber nicht entweichen konnten, als nur, wenn etwa das Gefäss angerührt ward. Die Versuchsflüssigkeiten säuerten sich von Tage zu Tage. Eine weingeistige Gährung fand also kaum Statt. Nach längerer Zeit hatte sich auf der Oberfläche des Strohbündels bei Versuch β eine Schimmelhaut gebildet, die sich bis in die Flüssigkeit erstreckte. Diese Schimmelhaut umgab sich nun ebenfalls mit Kohlensäurebläschen.

Digitized by Google

Durch einiges unvorsichtiges Anrühren des Versuchsglases war später Schimmel an den Boden der Flüssigkeit gefallen, was zur Folge hatte, dass auch aus der Masse der Flüssigkeit zuletzt noch Kohlensäure sich entwickelte. Eben so ging es mit Versuch *a*, wo durch Hineinsinken von Schimmeltheilen, die sich am Ende des Versuchs gebildet hatten, zuletzt ebenfalls etwas weingeistige Gährung entstand.

Nachdem beide Versuche als beendigt angesehen werden konnten und die Flüssigkeiten untersucht wurden, hatten sich Milchsäure, ein dextrinartiger Körper, wenig Alkohol und Essigäther gebildet. Der Essigäther war nicht nur durch den Geruch, welchen der erhaltene Alkohol besass, leicht zu erkennen, selbst die Versuchsflüssigkeit roch deutlich darnach. Die Strohbündel hatten keine Veränderung erlitten.

Ziemlich farblose Milchsäure lässt sich auf diese Weise leicht darstellen. Man filtrirt die Versuchsflüssigkeit, verdampft sie zur dünnen Syrupsconsistenz, digerirt dann mit starkem Alkohol, filtrirt und destillirt von der alkoholischen Flüssigkeit den Alkohol ab. Zum Destillationsrückstande wird kaustischer Baryt im Ueberschuss zugesetzt und so lange gelinde erwärmt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt (also das saure weinsaure Ammoniak ganz zersetzt ist). Darauf wird mit Wasser verdünnt, wieder filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure der milchsaure Baryt genau zerlegt. War der Stärkezucker aber nicht gänzlich metamorphosirt, so erhält man durch die Einwirkung des Baryts auf denselben eine stark gefärbte Milchsäure. Auch ist dann der dextrinartige Körper, welcher zusammen mit saurem weinsaurem Ammoniak bei der Behandlung der zur Syrupsconsistenz abgedampften und mit Alkohol extrahirten Versuchsflüssigkeit zurückbleibt, durch die Einwirkung des überschüssigen Baryts ebenfalls von melasinsaurem Baryt dunkel gefärbt, wenn dieselbe noch unzersetzten Stärkezucker enthielt. Wollte man dies vermeiden, indem sich vielleicht das weinsaure Ammoniak durch kohlensauren Baryt wegbringen lässt, so behält man doch immer noch den unzerstörten Stärkezucker sowohl bei der Milchsäure, als auch beim Dextrin und kann ihn von ersterer gewiss nicht leicht trennen.

Saures weinsaures Ammoniak von der mit erschöpftem Strohpulver versetzten Stärkezuckerauflösung durch Blase getrennt, bringt den Zucker in Gährung.

Zwei an beiden Ende offnen gläserne Cylinder *A.* und *B.*, jeder von 2 Zoll Durchmesser und circa 8 Zoll Länge, wurden jeder an einem Ende mit Kalbsblase, die vorher in lauem Wasser mehrmals ausgewaschen war, genau luftdicht geschlossen. Damit die Blase nicht mit der Zeit von den Seiten der Cylinder losweichte, wurde starker sehr feiner Bindfaden in dicht an einander liegenden Kreisen einen Zoll breit um die Anhaftungsstellen fest gebunden und hierauf mehrmals mit Kopallack überstrichen.

Cylinder *A.* wurde nun mit Stärkezuckerauflösung zu $^2/_3$ gefüllt und erst kurz vor dem Versuche wurde erschöpftes Strohpulver, so

Digitized by Google

va einen halben Zoll hoch, hineingethan. Nun stellte man denselben n ein Bierglas, worin sich so viel einer concentrirten Auflösung von saurem weinsaurem Ammoniak befand, dass die Flüssigkeitssäulen im Cylinder und im Bierglase gleiche Höhe hatten. Der ganze Apparat wurde so längere Zeit einer Temperatur von 20 bis 25° R. ausgesetzt, aber dabei durch Nachgeben von lauem destillirtem Wasser die verdampfenden Flüssigkeiten auf derselben Höhe gehalten.

Cylinder *B.* wurde eben so eingerichtet und unterschied sich nur dadurch, dass auch die über die Mündung des einen Cylinderen- les gespannte Blase auf beiden Seiten sehr dünn und gleichförmig mit Kopallack überzogen war.

Nach drei Tagen war die weingeistige Gährung in beiden Cylindern vollkommen im Gange. Es entwickelten sich nicht nur an den Strohtheilchen Kohlensäureblasen, auch von der ausgespannten Fläche der Blase gingen sie aus. Die Ansammlung von Kohlensäuregas an der Blasenfläche **ausserhalb** der Cylinder war so bedeutend, dass beim Anrühren der Apparate dieses plötzlich in sehr grossen Blasen durch die saure weinsaure Ammoniakflüssigkeit in die Höhe stieg. Diese zeigte übrigens nicht die geringste Gährung. Auch vermochten die Kohlensäureblasen von der Blasenfläche ausserhalb der Cylinder nicht zu entweichen, wenn die Apparate nicht angerührt wurden.

Nach vollendeter Gährung wurden die Cylinder entleert und ausgespült. Sie waren noch gehörig luftdicht; denn nachdem dieselben in Wasser gestellt und mit dem Munde Luft hineingeblasen oder Luft ausgesogen wurde, stiegen im ersten Falle keine Luftbläschen aus dem Wasser, im andern Falle kein Wasser in die Cylinder.

So sehr diese Versuche überraschten, so zeigte sich nachher doch, dass das saure weinsaure Ammoniak die Blase zu durchdringen vermag, und der sehr feine Kopalüberzug bei Cylinder *B.* sich erweicht haben musste. Denn in beiden Cylindern war das Salz in erkennbarer Menge enthalten. Dahingegen war kein Stärkezucker zum sauren weinsauren Ammoniak gedrungen.

Versuche, **reinen** Rohrzucker auf die Weise in Gährung zu bringen, wie es mit dem Stärkezucker gelungen ist, gaben ein negatives Resultat.

In Wasser suspendirte reine Stärke, auch dünner Kleister aus einer Stärke bereitet, durch Digeriren oder Kochen mit neutralem oder weinsaurem Ammoniak bemerkenswerth zu verändern, gelang ebenfalls nicht.

Auch reine in Wasser suspendirte Stärke mit erschöpftem Strohpulver versetzt, mit oder ohne Zusatz von saurem weinsaurem Ammoniak, und in Gährungstemperatur gesetzt, veränderte sich nicht. (*Arch. der Pharm. XC. p.* 10–26.)

Digitized by

Einige Versuche über die beiden eigenthümlichen Stoffe der Chinawurzel, von Reinsch.

Der Verf. hat bekanntlich in der Chinawurzel einen besondern krystallinischen Stoff und einen andern entdeckt, welcher durch Jod braun gefärbt wird. Er hat dieselben näher zu studiren versucht.

Der durch Jod braun werdende Stoff findet sich zwar sowohl im kalten Infusum, als im Decoct der Wurzel, wird aber besser durch verdünnten Weingeist erhalten. Man liess die schönsten und stärksten, nicht wurmstichigen, Stücke von Chinawurzel aussuchen und fein schneiden, und kochte 30 Unzen davon drei Mal hintereinander mit 80procentigem Weingeist aus. Die erste Tinctur war dunkelroth, die zweite lichtroth, und die dritte nur noch weingelb gefärbt. Nachdem der Weingeist von der Wurzel abgetropft war, setzte man dem Rückstande so viel Wasser zu, dass mit dem Weingeiste, welchen die Wurzel verschluckt hatte, ein 40—45procentiger Weingeist entstehen musste; hiermit wurde sie 12 Stunden lang digerirt, und hierauf im Wasserbade dem Kochen nahe erhitzt. Die dabei entstandene Tinctur war so dick und schleimig wie *Syrupus Althaeae*, besass eine rothe Farbe und einen süsslichen herben Geschmack. Jodtinctur veränderte ihre Farbe kaum, so dass in derselben weder der eigenthümliche Stoff, noch Amylon enthalten waren. Beim Abdampfen derselben setzten sich sogleich dentritische Häute ab, welche aber aus Pflanzeneiweiss in Verbindung mit Gerbsäure bestanden. Dieses Extract bestand zum grossen Theile aus Pflanzeneiweiss, Pflanzenschleim, einem rothen Farbstoff und etwas Gerbsäure, welche die Eisenoxydlösung blaugrün fällte.

Die rückständige Wurzel wurde nun abermals mit kaltem Wasser übergossen, und zwar mit so viel, dass noch circa 10 p. c. Weingeist in der Flüssigkeit enthalten sein konnten. Nach Verfluss einer halben Stunde gab eine Probe von der Flüssigkeit mit Jodtinctur einen reichlichen schmutzigblauen Niederschlag; man filtrirte eine Probe der Flüssigkeit durch ein doppeltes Filtrum, und gewahrte, dass in der abfiltrirten Flüssigkeit die Jodtinctur keine blaue Färbung mehr hervorbrachte, sondern die eigenthümliche rothbraune Färbung entstand. Nachdem die Wurzel 12 Stunden lang mit der weingeisthaltigen Flüssigkeit digerirt, eine Probe davon abfiltrirt und diese mit Jodtinctur vermischt worden war, entstand eine fast schwarze, nur an den Rändern kirschroth durchscheinende Flüssigkeit. Auf diesem Wege ist es gelungen, diesen Stoff von dem Amylon zu trennen, dessen letzteres ist im kalten, etwas weingeisthaltigen Wasser fast unlöslich (in kochendem, weingeisthaltigen Wasser löst es sich jedoch zum Theil auf, und schlägt sich nach dem Erkalten nicht vollständig nieder). Die rückständige Wurzel wurde nun mehrmals hintereinander mit 10 p. c. Weingeist haltendem Wasser ausgezogen, ohne dass sie dadurch erschöpft worden wäre. Die vereinigten filtrirten und klaren Tincturen besassen eine röthlichgelbe Färbung, sie wurden von Jod-

Digitized by Google

tinctur tief braunroth gefärbt, bei grösserer Verdünnung erschien die Farbe blutroth ohne eine Spur von Trübung.

Die Tinctur hinterliess nach dem Verdampfen ein braunes, klares, hygroskopisches, geruchloses Extract, welches nur einen schwachen gummiartigen, süsslichen Geschmack besass. Es ist im Weingeist nicht löslich, aber leicht und vollkommen, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen, in Wasser. Das Extract auf Platinblech erhitzt, schmilzt, bläht sich sehr auf und stösst einen Dampf aus, welcher keineswegs an Stärkmehl oder Zucker erinnert, sondern vielmehr an Pflanzenleim; nach der Verbrennung der Kohle bleibt ziemlich viel Asche zurück, welche einen scharfen, kalischen Geschmack besitzt.

Die concentrirte Lösung des Extracts wurde von absolutem Alkohol in Form eines weissen Pulvers gefällt, von 75procentigem Weingeist in gelben Flocken.

Die mässig verdünnte Lösung wurde von Jodtinctur tief dunkelbraun gefällt, jedoch setzt sich kein Präcipitat ab; die Flüssigkeit ist an den Rändern durchscheinend kirschroth, mit Wasser verdünnt wird sie rothbraun, und bei noch grösserer Verdünnung blutroth. Schwefelsäure reagirte nicht merklich darauf. Salpetersäure schien ebenfalls nicht darauf einzuwirken. Nach Verfluss einer Stunde wurden diese Lösungen mit mehr Wasser verdünnt; es entstand durch Zusatz von Jodtinctur die gewöhnliche Reaction. Oxalsäure erzeugte in der Lösung sogleich eine reichliche, weisse Fällung von oxalsaurem Kalk. Auf die abfiltrirte Lösung reagirte Jodtinctur wie gewöhnlich. Wurde zu einer mit Jodtinctur vermischten Lösung Chlorwasser gesetzt, so verschwand die Färbung nach und nach; wurde von neuem Jodtinctur hinzugefügt, so entstand wieder eine Färbung, jedoch nicht mehr klar, sondern trüb. Chlorwasser für sich zu der Lösung gebracht, entfärbte sie, ohne etwas zu fällen. Zweifach chromsaures Kali reagirte nicht sichtlich. Bleiessig gab eine reichliche gelbe Fallung. Salpetersaures Silberoxyd eine schwache Trübung. Essigsaures Eisenoxyd einen geringen bräunlichen Niederschlag. Galläpfeltinctur fällte anfänglich nichts, später bildete sich aber ein gelbliches, flockiges Präcipitat. Eisenblausaures Kali reagirte nicht.

Man versuchte nun die Substanz zu entfärben, indem man sie mit Thierkohle kochte; die abfiltrirte, farblose Flüssigkeit wurde aber von Jodtinctur nicht verändert. Nachdem diese Flüssigkeit eingedampft worden wär, blieb ein gelblich gefärbtes Extract zurück, welches beim Verbrennen im Platinlöffel einen Geruch nach thierischer Substanz verbreitete, und eine grosse Menge Asche zurückliess, welche nur aus kohlensaurem Kali und Chlorkalium bestand; die übrigen Bestandtheile der Asche (aus der Reaction der Oxalsäure hatte sich ein bedeutender Kalkgehalt ergeben), waren demnach ebenfalls von der Kohle durch das Kochen aufgenommen worden. Die rückständige Kohle wurde nun mit weingeisthaltigem Wasser ausgekocht; es entstand dabei eine wasserklare Flüssigkeit, in welcher nichts von dem

Digitized b

Stoffe enthalten war; man nahm deshalb seine Zuflucht zu einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali, und erhielt beim Auskochen der Kohle eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, in welcher jedoch nur Spuren von dem eigenthümlichen Stoffe aufzufinden waren. Man setzte nun der Lösung des Stoffes so lange Bleiessig zu, bis diese farblos erschien, und trennte den Rückstand durch Filtriren und Aussüssen. In der farblosen, von dem Präcipitate abfiltrirten Flüssigkeit brachte Bleiessig einen ziemlich reichlichen, vollkommen weissen, flockigen Niederschlag hervor; daraus ergiebt sich, dass in der Substanz, ausser den Salzen, noch eine andere Substanz enthalten sei; vielleicht eine eigenthümliche vegetabilische Säure. Das ersterhaltene röthliche Präcipitat wurde nun mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt; als eine Probe von dem Gemenge abfiltrirt worden war, erschien diese farblos, Jodtinctur reagirte nur insoferne darauf, als etwas Schwefel gefällt wurde. Nachdem hierauf die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und das Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben worden war, setzte sich das Schwefelblei schneller ab, und die darüber stehende Flüssigkeit erschien gelblich gefärbt. Jodtinctur reagirte darauf bräunend, der Stoff war also wieder erhalten worden. Leider wurde er aber auch auf diese Weise nicht ganz rein erhalten.

Krystallinischer Stoff. Nachdem die weingeistige Tinctur der Chinawurzel von dem Alkohol durch Destillation bis auf den achten Theil ihres anfänglichen Volumens befreit und der Ruhe überlassen worden war, hatte sich nach Verfluss von einigen Tagen nichts Krystallinisches abgeschieden, sondern nur ein lichtbraunes Pulver abgesetzt, welches aus einem Gemische von Harz mit etwas Stärkmehl und Eiweiss bestand. Die klar abgeseihte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft; es blieb ein vollkommen klares, rothbraunes, etwas herbschmeckendes, sprödes, aber hygroskopisches Extract zurück, in welchem sich deutliche Krystallblättchen wahrnehmen liessen. Man digerirte es zu wiederholten Malen mit etwas wasserhaltigem Aether, welcher sich dabei rothbraun färbte und Gerbsäure nebst Oel, Wachs, Harz auszog. Als es schien, dass der Aether nichts mehr extrahirte, übergoss man das Extract mit etwas Wasser, wobei sich sogleich eine Menge grosser Krystallblättchen in der Flüssigkeit aufschwemmte, welche aber nach kurzer Zeit wieder verschwanden, indem sie sich in der gelblichen Flüssigkeit auflösten; es schied sich hierauf ein gelbbraunes Pulver ab, ohne dass sich der Rückstand in Krystallblättchen verwandelte, wie man es bei der quantitativen Analyse beobachtet hatte. Da man auf diese Weise nicht zum Ziele gelangte, so dampfte man die Lösung wieder ein, behandelte das Extract mit absolutem Alkohol, wobei eine dunkelrothe Tinctur entstand; allein auch aus dieser konnte der krystallinische Stoff nicht dargestellt werden. Alle Versuche durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether, abwechselnde Behandlung des Extracts mit Wasser und Alkohol, misslangen; eben so gelangte man zu keinem Ziele, als man die Lösung des Extracts mit thierischer Kohle kochte, und letztere wieder mit Weingeist auszog. So leicht diese

Digitized by Google

krystallinische Substanz bei der quantitativen Analyse erhalten worden war durch die successive Behandlung der Wurzel mit den Extractionsmitteln, so war es doch nun nicht mehr möglich, dieses zu bewerkstelligen; es scheint, dass, wenn diese Substanz einmal mit dem Zucker und Pflanzenschleim zugleich extrahirt worden ist, sie wegen ihrer Gleichlöslichkeit mit diesen Substanzen in Wasser und Alkohol nun nicht mehr, oder wenigstens nur unvollkommen, isolirt werden kann. (*Jahrb. f. pr. Pharm. IX. p.* 103—110.)

Mulder's Ansichten und Versuche über die Natur der Hefe.

Wenn Zucker unter dem Einflusse einer mittlern Temperatur (15—25°) gährt, so entsteht daraus jederzeit Alkohol und Kohlensäure. Eben so verhalten sich viele zuckerhaltige Säfte, wie die der reifen Früchte, der Runkelrüben, gelben Möhren und Zwiebeln. Lässt man aber jene bei 35° bis 40° gähren, so bilden sich ganz andere Producte. Das Albumin und Gluten der Säfte werden hierbei zerstört, der ganze Stickstoffgehalt findet sich als Ammoniak in der Flüssigkeit, während unter diesem veränderten Einflusse (der Wärme) Milchsäure, Mannit und ein dem Gummi ähnlicher Stoff anstatt der Kohlensäure und des Alkohols aus dem Zucker entsteht. Zugleich findet Gasentwicklung Statt. Daraus geht hervor, dass von dem Zustande des Glutens und Albumins der Pflanzensäfte, welche beide bei der Alkoholgährung in den Hauptbestandtheil des Ferments umgewandelt werden, ganz und gar die Veränderung des Zuckers abhängt, und dass das Ferment, wenn es eine andere als die gewöhnliche Zersetzung erleidet, ganz neue Producte liefert, welche mit denen der Alkoholgährung keine Aehnlichkeit haben. Hieraus folgt offenbar, dass der allgemeine Begriff der Bewegung der Molecüle zur Erklärung der Alkohol- u. Kohlensäurebildung aus Zucker nicht genügt, sondern dass die Bewegung eine eigenthümliche, eine solche sein muss, welche sich den Molecülen nur in dem einen und keinem andern Sinne mittheilt.

Die einfachste Veränderung des Ferments ist allein geeignet, um Alkoholgährung zu erzeugen. Diese besteht zunächst in der Bildung von Essigsäure, einer später erfolgenden Kohlensäureentwicklung und wahrscheinlich gleichzeitigen Ammoniakbildung. Wird jener Veränderung entgegengewirkt, so besitzt das Ferment nicht mehr das Vermögen, Gährung hervorzubringen oder zu unterhalten. Starkes Austrocknen, Sublimat, salpetersaures Silberoxyd, Kreosot u. s. w. zerstören dieselbe. Die Hefe ist auch nur bei Gegenwart von Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft im Stande, Gährung hervorzubringen, oder wenigstens einzuleiten. Bei vollkommnem Ausschluss derselben findet keine Gährung Statt.

Ueber die Natur der Hefe hat man sich allerlei fremdartige Vorstellungen gemacht. Neuerdings angestellte Versuche haben mich überzeugt, dass sie unzweifelhaft eine aus isolirten Zellen bestehende Zel-

Digitized by

lenpflanze ist. Die Pflänzchen sind Bläschen eines Stoffs, welcher sich den Eigenschaften und der Zusammensetzung nach der Zellensubstanz nähert, aber durch Manches sich wieder davon unterscheidet. Seine Zusammensetzung ist: $C_{12} H_{20} O_{10}$ *. Er ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich, giebt mit Salpetersäure kein Xyloidin, wird durch Salzsäure schnell in Humussäure verwandelt und löst sich in einer concentrirten Kalilauge in der Kälte leicht auf. Seine Zusammensetzung lässt sich durchaus nicht auf die der Zellensubstanz $C_{24} H_{42} O_{21}$ (siehe weiter unten) zurückführen.

In jenen Bläschen ist ein Proteinkörper eingeschlossen, welcher in kochendem Alkohol unlöslich und also kein Gluten ist, welcher von Essigsäure sehr leicht gelöst wird und also kein Albumin ist, und welches von kochendem Wasser leicht so verändert wird, dass man es für ein Superoxyd von Protein halten kann: $C_{40} H_{74} N_{10} O_{20}$ $= C_{40} H_{62} N_{10} O_{12} + O_8 + 6 H_2 O$ **.

In den Bläschen ist übrigens das Protein in einem solchen Zustande enthalten, dass seine Zusammensetzung sich der des Fibrins, Albumins und Caseins nähert. Durch Essigsäure ausgezogen und durch kohlensaures Ammoniak gefällt, hat es nämlich eine den genannten Körpern analoge Zusammensetzung ***.

Jene Bläschen der den Zellen ähnlichen Stoffe, welche selbst an der Gährung nicht das Mindeste beitragen, werden während der Fermentation von der Proteinverbindung exosmotisch durchdrungen, sie werden kleiner, contrahiren sich und bleiben am Ende als zusammengeschrumpfte Kügelchen zurück. Die ausgedrungene Proteinverbindung, durch eine ungemein leichte Zersetzbarkeit bei einem bestimmten Wärmegrade charakterisirt, erleidet sogleich eine Zersesetzung und lässt nichts übrig als Ammoniak und eine kleine Menge eines andern extractartigen noch nicht genau untersuchten Stoffes:

	C	H	N	O
Protein	40	62	10	12
Ammoniak		30	10	
	C_{40}	H_{32}		O_{12}

* C 45,01 12 44,92
H 6,11 20 6,11
O 48,48 10 48,97
Stickstoff kommt nicht darin vor.

** C 43,35 40 43,65
H 6,56 74 6,59
N 12,68 10 12,64
O 37,41 26 37,12

*** C 54,35
H 7,04
N 16,03
O 22,58

Digitized by Google

Die erste Ursache der ganzen Gährungserscheinung gehört also der Wärme an. So wie manche Körper, z. B. das Kupferoxydhydrat, bei einer bestimmten Temperatur unter Wasser zersetzt werden, so giebt es auch für die Proteinverbindung der Hefe — ein sehr complexer Stoff — eine Temperatur, bei welcher sie in Auflösung nicht mehr bestehen kann. Die Zersetzung pflanzt sich auf den Zucker fort, dieser verwandelt sich in Kohlensäure und Alkohol.

Hierbei wird besonders im Anfange eine kleine Menge Sauerstoff absorbirt. Diese Absorption ist indessen keineswegs die Ursache, sondern vielmehr die erste Folge von der Zersetzung der Proteinverbindung.

Was von dem Hauptbestandtheile der Hefe gesagt ist, gilt also auch von der Hefe selbst, nur dass die Zellenhäutchen der Hefekügelchen auf die Gährung ganz ohne Einfluss, vielmehr blos Träger der Proteinverbindung sind und nach der Gährung als unlösliche Stoffe zurückbleiben. (*Mulder, Versuch einer allgem. physiologischen Chemie; Braunschweig, Vieweg*, 1844. *p.* 48—52.)

Versuche über das Gelbwerden der Jodkaliumsalbe, von Kallhofert.

Der Verfasser theilt folgende Reihe von ihm in dieser Beziehung angestellter Vesuche mit:

1. Ich schmolz das aus den Eingeweiden eines eben geschlachteten Schweines erhaltene Fett in Silber-, Platin-, Eisen-, Zinn-, Glas-, Porcellan- und glasirten thönernen Gefässen aus und fand, dass sich sämmtliche Proben gegen Jodkalium gleich verhielten; die damit bereiteten Salben blieben nämlich in den ersten 4 Tagen schön weiss, nach 10 Tagen hatten sie aber alle eine gelbe Färbung angenommen.

2. Mit frischem Fett bereitetes *Ungt. K. hydrojod.*, schön weiss, ergelbte auf Zusatz einiger weniger Tropfen Lavendel-, Thymian-, Nelken- und insbesondere Baldrian- und Zimmtöl augenblicklich.

3. 1 Unze Schweinefett, welches vor 14 Tagen ausgeschmolzen worden, gab mit 1 Drachme *Kali hydrojod.* und 6 Gran *Magnes. carbonic.* eine Salbe, die schon während des Zusammenreibens gelb und aufgebläht erschien.

4. Ich bereitete eine Salbe aus 1 Drachme *Kali hydrojod.*, 15 Gran *Magnesia carb.* und 1 Unze Schweinefett, welches schon vor 20 Tagen ausgeschmolzen worden war, und bewahrte sie in einem gut zugebundenen Tiegel auf; nach 15 Stunden war die Tectur geborsten, die Salbe herumgeschleudert, stark gelb, aufgedunsen, wollig, und auf zarte Stellen des Körpers gebracht, fast ohne Wirkung.

5. *Kali hydroj.* ʒj, *Cretae alb. hisp. levigatae gr.* xv, *Axung. Porci* (vor 20 Tagen ausgeschmolzen) ʒj. Diese Salbe

Digitized by Google

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Das pharmaceutische Institut in Bonn,

ausgerüstet mit allen Hülfsmitteln, um die beste Gelegenheit zur gründlichen theoretischen und praktischen Ausbildung junger Pharmaceuten zu geben, wird vom Unterzeichneten zur Benutzung empfohlen.

Bonn, im Decbr. 1844. **Dr. *Clamor Marquart.***

Besetzung vacanter Gehülfen-Stellen.

Die Herren Collegen, welche mir Mittheilungen wegen Besetzung ihrer Vacanzen machen wollen, belieben mir dieselben hinlänglich zeitig gefälligst zukommen zu lassen.

Erfurt, im Decbr. 1844. ***Eduard Gressler.***

Ein junger Chemiker,

welcher theoretisch vollkommen gebildet einen praktischen Cours zu seiner Ausbildung in einer chemisch-technischen Fabrik durch einige Jahre zu machen wünscht, kann gegen ein Honorar für Kost und Quartier Aufnahme finden.

Auskunft auf frankirte Briefe ertheilt Herr **J. B. Aupel,** bei Herrn Professor **Dr. Liebig** in **Giessen.**

Privilegirte Apotheken im Königreich Polen, dem Grossherzogthum Posen, in verschiedenen Provinzen Deutschlands sind im Werthe von 14,000 bis zu 100,000 Thlr. zum Verkaufe nachzuweisen durch

Breslau, im Novbr. 1844. ***J. H. Büchler,*** *Apotheker.*

In der **Schweighauser**'schen Buchhandlung in **Basel** erschien so eben:

Schönbein, C. Fr., Beiträge zur physikalischen Chemie. gr. 8. geh. 1 Fl. 12 Kr., oder 22½ Ngr. (18 gGr.)

Diese Schrift behandelt einige der wichtigsten Fragen, welche in neuester Zeit die Chemiker und Physiker beschäftigt haben, namentlich die Fragen über die Quelle der Volta'schen Elektricität und über die chemischen Berührungswirkungen.

— — Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege. gr. 8. geh. 1 Fl. 36 Kr., oder 1 Thlr.

Der Herr Verfasser giebt in diesem Werke von den Ergebnissen seiner Untersuchungen über das Ozon umständlichsten Bericht. Diese Resultate sind so eigenthümlich und von einer solchen ungewöhnlichen Art, dass sie für Chemiker, Physiker, Meteorologen und Mediciner von einem gleich grossen Interesse sein dürften.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.

18. Decbr. 1844. № 57.

Redaction: Dr. A. Weinlig.

INHALT. Ueber die angeblichen Verbindungen des Wasserstoffs mit Eisen, Wismuth und Schwefelarsen, von SCHLOSSBERGER u. FRESENIUS. — Ueber die aus Indigo und Lycopodium bei Behandlung mit Kali entstehende Säure, von MUSPRATT. — Versuche über *Extractum Hyoscyami*, von SCHEIDEMANDEL. — KOEHNKE über Darstellung des Borax.

KL. MITTH. Darstellung des Jodkaliums, nach FREDERKING. — Reinigung des Antimons von Arsenik. — Darstellung von Antimonoxyd. — Die Benutzung der Rückstände von Darstellung der Salzsäure und Salpetersäure. — Bemerkungen über *Euphorbia Esula* und *E. Cyparissias*. — Zersetzung der Jodtinctur.

Ueber die angeblichen Verbindungen des Wasserstoffs mit Eisen, Wismuth u. Schwefelarsen, von SCHLOSSBERGER und FRESENIUS.

Bekanntlich will DUPASQUIER einen gasförmigen Eisenwasserstoff entdeckt haben, und MEURER glaubt nach einigen Versuchen zur Annahme der Existenz eines Wismuthwasserstoffs, so wie der Fähigkeit des Schwefelarsens und Schwefelantimons sich in Wasserstoffgas aufzulösen, berechtigt zu sein. Diese Angaben veranlassten die Verf. zu genauen Versuchen, und da das Ergebniss für die gerichtlich-chemische Untersuchung der Arsenikvergiftung von Wichigkeit ist, theilen wir ihren Bericht unverkürzt mit ihren eigenen Worten mit:

Was zuerst den Eisenwasserstoff anbetrifft, so brachten wir in einen Glaskolben eine beträchtliche Menge fein zerschnittenen Eisendrahts und entwickelten daraus theils mit Schwefelsäure, theils mit Salzsäure Wasserstoff. Wir liessen das letztere durch zwei destillirtes Wasser enthaltene Waschflaschen, und zuletzt durch eine 4 Fuss lange, zur Hälfte mit befeuchteter, zur Hälfte mit trockner Baumwolle locker angefüllte Glasröhre streichen. Das aus dieser austretende Gas hatte den bekannten widrigen und betäubenden Geruch und unterschied sich beim Anzünden allerdings in der von DUPASQUIER angegebenen Weise von reinem Wasserstoff. Es zeigte sich nämlich

Digitized by Google

um so deutlicher, je feiner die Mündung der Glasröhre und je kräftiger die Gasentwicklung war, in der Mitte der Flamme ein schön grüner Kegel, sehr ähnlich einer Kupfer- oder auch Boraxsäureflamme: derselbe war umgeben von einem gelben Mantel, von viel mehr Leuchtkraft, als diese der gewöhnlichen Wasserstoffflamme zukommt. Diese grüne Färbung des mittlern Flammentheils ist wohl zu unterscheiden von einer rein zufälligen, beim Hineinhalten einer Porcellanplatte zuweilen erscheinenden grünen Farbe der Flamme. Es ist bekannt, dass wenn man aus einer Röhre strömendes, reines Wasserstoffgas anzündet und die Flamme abkühlt, der innere Theil derselben schön blau ähnlich der Farbe des Kohlenoxyds, der äussere sehr schwach gelb fast farblos erscheint; wenn aber das Wasserstoffgas Kohlenwasserstoff enthält, so wird der Flamme ein intensiv gelber Farbenton mitgetheilt, und dieser kann dann bei gewissen Stellungen des Auges die durch Porcellan abgekühlte Flamme stellenweis grün, von zusammenfallenden blauen und gelben Lichtstrahlen herrührend, erscheinen lassen. Auch die Entstehung von Flecken, wie sie Dupasquier hierbei beschreibt, können wir nur bestätigen; anders aber verhält es sich mit ihrer Natur. Vor Allem ist zu bemerken, dass der von uns angegebene Waschapparat für eine befriedigende Reinigung des Wasserstoffgases von mechanisch beigemengten Theilchen aus der Entbindungsflasche durchaus nothwendig erscheint. Es fanden sich nämlich nicht nur in der ersten Waschflasche sehr bemerkliche, in der zweiten weit geringere, aber doch nicht verkennbare Spuren von Eisensalzen, sondern in einem unserer Versuche war selbst zu der im vorderen Theile der Glasröhre befindlichen, vorher mit eisenfreier Salzsäure hinreichend gewaschenen Baumwolle, nach mehrstündiger Gasentwicklung, eine Spur von Eisen übergeführt worden; dagegen fand sich in der zweiten Hälfte der Glasröhre nie Eisen. Wenn wir blos eine einfache Waschflache anwandten und das Gas entzündeten, so gab es reichliche gelbe, zum Theil auch graue Flecken, von welchen sich ein Theil in Salzsäure mit Leichtigkeit löste und entschieden als Eisen verhielt. Wir machten in diesem Betreff den weitern Versuch, dass wir bei einer Wasserstoffentwicklung aus Zink ein Eisensalz in die Entwicklungsflasche brachten; wir konnten beim Anzünden des so erhaltenen, einmal gewaschenen Wasserstoffgases unter keinen Umständen Flecken erhalten. Diese Beobachtung könnte auf den ersten Anblick als eine Bestätigung der vorausgesetzten Gegenwart von Eisenoxyd erscheinen; aber diese Annahme fällt sogleich, wenn man einen völlig genügenden Waschapparat für das Gas benutzt. Man erhält zwar auch im letztern Falle fast immer gelbe, zuweilen etwas graue, stark glänzende Flecken, aber von wesentlich anderer Beschaffenheit; erstens nämlich verflüchtigen sie sich ziemlich leicht, wenn die Porcellanschale stark erhitzt wird und die Flamme längere Zeit auf denselben Punkt wirkt; dann lösen sie sich nicht in Salzsäure, dagegen in Königswasser, besonders beim Erwärmen. Die Lösung giebt, mit etwas Eisenchlorid und essigsaurem Ammoniak versetzt, so wie mit andern Reagentien, einen Gehalt an Phosphorsäure

Digitized by Google

unwiderleglich zu erkennen; dagegen lässt sich darin nicht die geringste Spur von Eisen auffinden*. Die mit Wasser befeuchteten Flecken reagiren stark sauer und weisen sich als einen phosphorhaltigen Anflug aus, dem jedenfalls immer Phosphorsäure beigemengt ist. Wurde das nach unserer Angabe gereinigte Gas in eine Lösung von Quecksilberchlorid geleitet, so trübte sich diese bald, und nach sechsstündigem Durchstreichen hatte sich ein reichlicher, gelblichweisser Niederschlag abgesetzt, dessen Ursache nach direct von uns angestellten Versuchen weder reiner Wasserstoff, noch Sumpfgas oder Doppeltkohlenwasserstoff sein konnte. Es wurde derselbe abfiltrirt; das Filtrat, nachdem es mit aufs sorgfältigste gewaschenem Schwefelwasserstoff von allem Quecksilber und vom Quecksilbersulfid durch Filtration befreit worden war, gab mit Königswasser versetzt und eingeengt, weder nach Zusatz von essigsaurem Kali mit Ferrocyankalium, — noch nach Zusatz von Ammoniak mit Schwefelammonium, — noch endlich (nach vorhergegangener Verdünnung) mit Schwefelcyankalium, dem bei weitem empfindlichsten Reagens auf Eisenoxyd, Färbung oder Niederschlag. Der gelblichweisse Präcipitat wurde beim Auswaschen, wobei er sich als in Wasser nicht ganz unlöslich zeigte, noch entschiedener gelb und enthielt Quecksilber, Chlor, Phosphor und Schwefel. Mit kohlensaurem Natron übergossen, wurde er schwarz; in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fand sich das Chlor, im Rückstande das Quecksilber; den Phosphor und Schwefel wiesen wir, nach vorangegangener Verpuffung einer Probe des Niederschlags mit Salpeter, in ihren Säuren nach.

Wurde das gewaschene Gas durch eine Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd geleitet, so bildete sich eine ziemliche Menge eines braunschwarzen Niederschlags von Phosphor- und Schwefelkupfer. Beim Auffangen des Gases in Chlorwasser blieb dieses durchaus eisenfrei. Ganz dieselben Resultate erhielten wir, als wir statt des Eisendrahts eiserne Nägel anwandten.

Nach diesen Versuchen kann es nicht zweifelhaft sein, dass wenigstens auf genanntem Wege eine gasförmige Verbindung von Eisen und Wasserstoff nicht erhalten werden könne, und man ersieht mit Leichtigkeit, dass welche Reactionen, die Dupasquier dem Eisenhydrür zuschreiben will, einem Phosphorwasserstoff angehören, dem etwas Schwefelwasserstoff meist beigemengt ist. Man weiss, dass der Phosphorwasserstoff von Kalilauge nicht, wohl aber von Chlor, Brom, Jod und den von Dupasquier angeführten Metallzalzen zersetzt wird, und fragt man, warum D. aus Stahl keinen Eisenwasserstoff erhalten habe, so antworten wir, dass er mit einer phosphorfreien oder an Phosphor sehr armen Sorte gearbeitet haben müsse. Die Flecken, die Dupasquier erhielt,

* Wir halten es nicht für überflüssig, ausdrücklich zu bemerken, dass es, um zu diesem Resultate zu gelangen, nothwendig war, mit ganz besonderer Sorgfalt jede mögliche Verunreinigung mit Eisen (durch einen Eisengehalt der Gefässe, des Lösungsmittels, hineinfallenden Staub etc.) absolut auszuschliessen.

waren demzufolge Phosphorflecke, denen aber in Folge unvollkommener Waschung des Gases, allerdings Eisentheilchen mögen beigemengt gewesen sein. Ueber die Natur des Phosphors in diesen Flecken erlauben wir uns keine Entscheidung; am wahrscheinlichsten ist es, dass sie aus Phosphoroxyd bestehen, dem Phosphorsäure beigemischt ist. Schliesslich bemerken wir, dass die Entstehung dieser Flecken durch gewisse Umstände erschwert oder ganz verhindert werden kann. Wir bezeichnen als solche namentlich eine zu weite Oeffnung der Ausströmungsröhre oder Mangel an gehöriger Abkühlung. Es bildet sich alsdann nur Phosphorsäure, wie man nach dem Anfeuchten mittels Lakmuspapier leicht nachweisen kann. —

Unsere zweite Prüfung betrifft die Natur des vermeintlichen Wismuthwasserstoffs. Wir entwickelten zu diesem Behufe aus reinem Zink mit reiner Chlorwasserstoffsäure Wasserstoff, setzten durch die Trichterröhre eine Auflösung von reinem Wismuthchlorid hinzu, sicherten uns gegen mechanisch mitgerissene Wismuththeilchen vollständig (wie oben) und zündeten das aus einer ausgezogenen Röhre austretende Gas an. Die Farbe des brennenden Gases war die des reinen Wasserstoffs, auf Porcellan setzten sich schlechterdings keine Flecken ab. Diese Resultate blieben bei schwacher oder höchst energischer Gasentwicklung völlig dieselben. Zur vollständigeren Ueberzeugung leiteten wir das sich fortwährend heftig entwickelnde Gas durch Salzsäure, welcher von Zeit zu Zeit reiner unterchlorigsaurer Kalk zugesetzt wurde, so dass die Mischung immer stark nach Chlor roch. Nach Beendigung des Versuchs erhitzten wir dieselbe, bis aller Chlorgeruch verschwunden war, und theilten die Lösung in zwei Theile: in den einen leiteten wir geradezu, in den andern nach Verdünnung mit Wasser, Schwefelwasserstoff; in keiner der Portionen konnte auf diese Weise eine Spur Wismuth entdeckt werden. Der Inhalt der Waschflaschen, durch die das Gas über zwei Stunden lang durchpassiren musste, wurde mit Salpetersäure eingedampft und zuletzt mit Schwefelwasserstoff versetzt. Auch hier liess sich kein Wismuth, wohl aber eine bemerkbare Menge von Chlorzink nachweisen. Dieses Factum erklärt sich aus dem Umstande, dass das zugesetzte Chlorwismuth in Berührung mit dem Zink auf der Stelle reducirt und so sein mechanisches Uebergerissenwerden verhindert wird.

Um Wismuth und Wasserstoff auch in anderer Weise in *statu nascens* zusammenzubringen, bereiteten wir eine Legirung von Natrium, Quecksilber und Wismuth, und trugen dieselbe in Wasser ein. Das angewendete Wismuth war käufliches. Wir erhielten ein mit blaulichgrüner Flamme brennendes Wasserstoffgas, welches auf Porcellan deutliche Flecken absetzte; diese erwiesen sich bei näherer Prüfung als reine Antimonflecken. Ganz dieselben erhielten wir durch Auflösen desselben käuflichen Wismuths in Königswasser und Einbringen dieser Lösung in einen gewöhnlichen Marsh'schen Apparat. Da Meurer die von ihm erhaltenen Flecken nur deswegen für Wismuth hielt, weil er nachgewiesen hatte, dass sie nicht aus Arsen bestünden, so glauben wir, voraussetzen zu können, dass auch er

Digitized by Google

mit einem antimonhaltigen Wismuthpräparat seine Versuche angestellt haben müsse. —

Zur Darstellung des fraglichen, in Wasserstoff aufgelösten Schwefelantimons und Schwefelarsens brachte Meurer eine mit Schwefelwasserstoff versetzte Antimon- oder Arsenlösung, d. h. mit andern Worten, frisch gefälltes Schwefelantimon oder Schwefelarsen, in den Marsh'schen Apparat. Die eingebrachte Mischung musste demnach, wenn man nicht annimmt, dass das Schwefelwasserstoffwasser absolut genau in dem zur Umsetzung richtigen Verhältniss zugefügt wurde, freien Schwefelwasserstoff, oder aber unzerlegtes Antimon- oder Arsensalz enthalten. Um den Verlauf unter möglichst einfachen Bedingungen zu studiren, gaben wir Zink, Salzsäure, Wasser und reines Antimonsulfürhydrat in den Apparat, leiteten das Gas durch eine lange, mit Baumwolle gefüllte Röhre und zündeten es an. Wir erhielten die reichlichsten, mehr oder weniger dunkelorangefarbenen Flecken von Schwefelantimon. Anstatt gegen alle Analogie anzunehmen, das Schwefelantimon sei in Wasserstoff gelöst fortgeführt worden, lag die Voraussetzung viel näher, es entwickele sich gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Antimonwasserstoff, und bei ihrem Verbrennen vereinige sich der in der abgekühlten Flamme sich ausscheidende Schwefel mit dem durch dieselbe Ursache abgeschiedenen Antimons wiederum zu Schwefelantimon.

War diese Voraussetzung richtig, so musste sie sich bestätigen, wenn man statt das Gas zu entzünden, die Röhre, durch welche das Gasgemisch strömte, an einer Stelle zum Glühen erhitzte; desgleichen, wenn man die gemengten Gase durch Kalilauge leitete. Als wir den ersten dieser Versuche vornahmen, zeigte sich anfangs ein gelblichweisser Anflug von Schwefel, dann, als die Temperatur der Röhre stieg, hinter dem ersteren ein schwarzer von Antimon; bei weiterem Erhitzen trat als secundäres Product Schwefelantimon auf, in Folge der Einwirkung des stets nachströmenden Schwefelwasserstoffs auf das bereits abgesetzte Antimon, oder auch durch die directe Verbindung des abgeschiedenen Schwefels und Antimon in höherer Temperatur.

Das durch Kalilauge hindurchgeleitete Gasgemisch liess in dieser seinen Schwefelwasserstoff; reiner Antimonwasserstoff trat aus der Waschflasche aus. Die Flecken, die letzterer beim Anzünden gab, waren rein schwarz, sie enthielten keine Spur von Schwefel; dieser fand sich sämmtlich in der Kalilauge, welche beim Uebersättigen mit Salzsäure eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff, beim Vermischen mit Bleilösung einen starken, schwarzen Niederschlag gab.

Wir leiteten ferner in besonderen Apparaten entwickelten Schwefelwasserstoff und mit Antimonhydrür beladenen Wasserstoff durch verschiedene Röhren in eine dreihalsige Flasche, und liessen aus der in die dritte Oeffnung eingepassten Röhre das Gasgemisch ausströmen. Angezündet, setzte es auf Porcellan die schönsten orangefarbenen Flecken von Schwefelantimon ab, welche man nach Belieben in den verschiedensten Nüancen von Gelb, Roth und Braun erhalten konnte, je nachdem man den Antimonwasserstoff oder den Schwefelwasserstoff

Digitized by Google

vorwalten liess; im ersteren Falle erhielt man mit dem Schwefelantimon auch gleichzeitig freies Antimon, im letztern freien Schwefel. Beim Erhitzen der Röhre, durch welche die gemischten Gase ausströmten, legte sich an einer Stelle, genau wie wir es oben schilderten, zuerst ein weisser Anflug von Schwefel, alsdann ein dunkler von Antimon an; später bildete sich Schwefelantimon als secundäres Product.

Völlig analoge Resultate stellten sich heraus, als wir das Antimonsulfürhydrat durch frisch gefälltes Schwefelarsen ersetzten. Das entweichende Gasgemenge lieferte, in der Röhre erhitzt, zuerst einen Schwefelanflug, dann setzte sich Arsen ab, zuletzt bildete sich Schwefelarsen. Angezündet gab das Gas gelbe, in Ammoniak völlig lösliche Flecken von Schwefelarsen. Durch Kalilauge strömend, gab es reine Arsenflecken, der Schwefelwasserstoff wurde vom Kali zurückgehalten. Das entweichende Wasserstoffgas war jedoch bei diesen Versuchen in weit geringerem Grade mit den fremden Gasen beladen als dieses bei Anwendung von Antimonsulfür der Fall gewesen war, offenbar, weil Schwefelarsen in Salzsäure ungleich schwerer löslich ist als Schwefelantimon. Gepulvertes Auripigment in den Marsh'schen Apparat gebracht, gab keine Flecken. Mischt man durch Eingiessen von Schwefelwasserstoffwasser in den Marsh'schen Apparat das Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff, so liefert die abgekühlte Flamme blassgelbe, in Ammoniak unlösliche Flecken von Schwefel; erhitzt man die Entbindungsröhre an einer Stelle, so bildet sich ein reiner Schwefelanflug. (*Ann. d. Ch. u. Ph. LI. p.* 413—423.)

Ueber die aus Indigo und aus Lycopodium bei Behandlung mit Kali entstehende Säure, von Muspratt.

Bekanntlich soll nach Gerhardt durch Behandlung von Indigo mit schmelzendem Kalihydrat Valeriansäure entstehen. Diese Angabe ist seitdem von mehrern Chemikern nicht bestätigt gefunden worden, und F. L. Winckler fand bekanntlich, dass die auf diese Art erhaltene Säure ganz mit der von ihm durch Behandlung von Lycopodium mit Kali erhaltenen übereinstimme. Nach des Verf. Versuchen ist letztere Angabe ganz begründet, und nur, dass Winckler die erhaltnen Salze nicht analysirte, hat ihn verhindert, die Säure als Essigsäure zu erkennen. Wenn Gerhardt aus Indig Valeriansäure erhalten hat, so kann diese nur von Verunreinigung des Indigs hergerührt haben.

Reiner Indigo wurde in einer silbernen Schale mit Kalihydrat so lange erhitzt, bis sich beim Behandeln einer Probe mit Wasser und Säuren erwies, dass der Farbstoff vollkommen zerlegt war. Der ganze Rücksand wurde nun mit einem schwachen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es erfolgte ein heftiges Aufbrausen von Kohlensäure, mit welcher sich ein eigenthümlicher, an frischen Kuhharn erinnernder Geruch entwickelte. — Die Flüssigkeit wurde alsdann von dem, was sich beim Säurezusatz ausgeschieden hatte (Chrysanilsäure? Anthranilsäure etc.) abfiltrirt und destillirt. Man

Digitized by Google

erhielt eine klare Flüssigkeit, welche den vorerwähnten Geruch und eine sehr saure Reaction besass. Die Flüssigkeit wurde nun mit reinem, kohlensaurem Baryt versetzt, die Mischung zum Sieden erhitzt, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft.

Der Rückstand war von glasigem Ansehen und von gelblicher Farbe. Er fühlte sich an wie Gummi und hinterliess auf der Zunge nach einigen Augenblicken einen sehr unangenehmen, bittern Geschmack. Eine Probe, welche mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wurde, entwickelte einen starken Geruch nach Essigsäure, welcher jedoch noch den Beigeruch enthielt, den WINCKLER beschrieben hat.

Um eine hinlängliche Menge dieses Salzes zur Analyse zu erhalten, behandelte man etwa ein halbes Pfund Indigo auf die beschriebene Weise mit Kali, zersetzte den Rückstand mit Schwefelsäure und unterwarf die filtrirte Flüssigkeit der Destillation. Das Destillat wurde alsdann mit kohlensaurem Baryt zum Sieden erhitzt und das erhaltene Barytsalz auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dieses Salz destillirte man nun, um die reine Säure zu erhalten, mit concentrirter Phosphorsäure. Die Flüssigkeit, welche überging, war in hohem Grade sauer und roch nach Essigsäure. Man vermischte nun den grössern Theil davon mit kohlensaurem Baryt und liess die Flüssigkeit 24 Stunden ruhig stehen. Alsdann wurde sie zum Sieden erhitzt, filtrirt und auf dem Wasserbade concentrirt. Nach zwei Tagen erhielt man aus der Lösung ein glänzend weisses Salz, welches in schiefen, rhombischen Prismen krystallisirt war. Man presste es sorgfältig zwischen Fliesspapier, pulverte es und trocknete es alsdann während dreier Tage im Wasserbade. Man erhielt auf diese Weise 5,84 Grm. Salz.

Wurde dieses Salz mit Alkohol und Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so war Essigäther unverkennbar wahrzunehmen. Trocken in einer Eprouvette mit arseniger Säure erhitzt, entwickelt es den furchtbaren Geruch nach Alcarsin (Kakodyloxyd). Die Auflösung des Salzes gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen, körnigen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silberoxyd entstand eine beträchtliche flockige Fällung, welche im ersten Augenblicke blendend weiss war, alsdann röthlich wurde und sich beim Erhitzen schwärzte.

Die übrig gebliebene Quantität Säure wurde zur Darstellung des Silbersalzes verwendet. Zu dem Ende wurden zuerst einige Tropfen Ammoniak zu der Flüssigkeit gesetzt und dann unter Vermeidung eines Ueberschusses mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wurde mit einer Mischung von Alkohol und Wasser — in dieser Mischung ist es weniger löslich — gewaschen und vor dem Lichte geschützt, auf dem Wasserbade getrocknet.

Das Barytsalz enthielt im Mittel von 5 Versuchen 60,736 Ba O, das Silbersalz 70,7 Ag O. Die Elementaranalyse des Barytsalzes gab:

C	18,562	4	18,816
H	2,483	3	2,352
O	18,219	3	18,816
Ba O	60,736	1	60,016

M. behandelte nun etwa 2 Unzen Lycopodium mit Kali gerade so wie den Indigo. Bei der Zersetzung des Rückstandes mit Schwefelsäure, schied sich eine dunkelbraune, nach saurer Milch riechende Materie aus. Die Flüssigkeit wurde von diesem Körper abfiltrirt und der Destillation unterworfen. Das Destillat mischte man wie früher mit kohlensaurem Baryt, filtrirte die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit und verdampfte sie auf dem Wasserbade. Das Barytsalz, welches auf diese Weise erhalten wurde, besass alle Eigenschaften des aus Indigo erhaltenen, reichte jedoch nicht hin, um eine Analyse davon zu machen.

Man nahm daher das zweite Mal eine viel grössere Menge Lycopodium und erhitzte es so lange mit Kali, bis sich beim Versetzen mit einer Mineralsäure kein fester Körper mehr ausschied. Man übersättigte nunmehr den ganzen Rückstand mit Schwefelsäure, wobei sich ein dunkelbraungelbes Oel * ausschied von äusserst starkem Geruch nach Excrementen, welchen Geruch auch die Flüssigkeit besass, wahrscheinlich von Spuren dieses Oeles, welche sich in der Schwefelsäure gelöst hatten. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nunmehr destillirt, sie besass denselben Geruch und war in hohem Grade sauer. Man stellte nun auf die schon mehrfach angegebene Weise ein Barytsalz dar und unterwarf dasselbe, mit dem schon früher erhaltenen vereint, der Destillation mit Phosphorsäure. Das Destillat war in hohem Grade sauer, es zersetzte unter Aufbrausen die löslichen Carbonate. Mit dieser concentrirten Säure stellte man ein Baryt- und Silbersalz dar. Sie glichen den aus Indigo erhaltenen Salzen, allein es gelang nicht, sie durch Umkrystallisation von dem eigenthümlichen Geruche zu befreien. Ein halbes Pfund Lycopodium lieferte 5,3 Grm. Barytsalz und 3,12 Grm. Silbersalz. Das Barytsalz enthielt 51,85 Ba O, 19,04 C, 3,28 H; das Silbersalz 68,4 Ag O.

Die Säure, welche aus Indigo und Lycopodium durch die Einwirkung von Kalihydrat entsteht, ist also nichts Anderes als Essigsäure.

Die Essigsäure, welche man bei der Behandlung von Indigo mit Kalihydrat erhält, scheint sich aus fremden Substanzen zu bilden, welche dem reinen Indigoblau beigemischt sind. Der reducirte Indigo, welcher jedoch auch noch nicht absolut rein war, gab in der That eine viel geringere Quantität Essigsäure als der Indigo des Handels. (*Annal. der Chem. u. Pharm. LI. p.* 271—284.)

---

* Filtrirt man die ätherische Lösung dieses Körpers durch Thierkohle, so verliert sie weder Farbe noch Geruch. Er löt sich in schwacher Kalilauge und giebt beim Behandeln mit Kochsalz eine Natronseife. Er lösst sich nur wenig in Mineralsäuren. Die ätherische Lösung des Oels hinterlässt nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher unter dem Mikroskope gesehen, ein krystallinisches Ansehen zeigt.

Digitized by Google

Versuche über *Extractum Hyoscyami*, von Scheidemandel.

Der S. 506 dieses Jahrganges mitgetheilten Methode des Verf. zu Darstellung narkotischer Extracte war der doppelte Einwurf gemacht worden: 1) dass in dem von ihm weggesiebten feinern Pulver der Gehalt an auflöslichen wirksamen Bestandtheilen wahrscheinlich grösser sei als in dem gröblichen Pulver, worin die Holzfaser vorherrsche; und 2) dass er das mit Weingeist erschöpfte Pulver nach Verdrängung des Alkohols zuletzt noch mit Wasser ausziehe, wodurch die Masse des Extracts zwar vermehrt, aber die Wirksamkeit desselben geschwächt würde. Dies veranlasste den Verf. zu einigen Versuchen mit feinerm und gröberm Pulver von Hyoscyamus. Beide wurden auf gleiche Art behandelt. 1000 Gr. des Pulvers wurden in einem unten mit Baumwolle versehenen Glascylinder nach und nach mit 6 Unzen Aether bedandelt. Die anfangs abfallende Flüssigkeit war dunkelgrüngelb gefärbt, wurde aber später etwas heller grün. Um nun den Aether zu verdrängen, gab man nach und nach 30procentigen Weingeist auf, und nachdem 4 Unzen Weingeist die Verdrängung des Aethers bewirkt hatten und die abfallenden Tropfen nicht mehr gelblichgrün, sondern mehr grasgrün erschienen, setzte man den Cylinder auf ein neues Gefäss und goss den ätherischen Auszug in eine Porcellanschale zur freiwilligen Verdunstung des Aethers. Am andern Morgen war der Inhalt der Schale von der Consistenz, dass derselbe bei dem Hin- und Herneigen wie eine ölige ungleiche Masse floss. Auf einen mässig warmen Stubenofen ¼ Stunde gestellt, wurde die Masse dünnflüssiger, nach dem Erkalten war sie jedoch in der Art zusammengelaufen, dass man die Schale umkehren konnte, ohne ein Herauslaufen befürchten zu müssen. Der Inhalt betrug an Gewicht 36 Gran bei feinem, 18 bei grobem Pulver.

Der nun in dem Cylinder mit Weingeist in Thätigkeit begriffene Inhalt wurde noch mit fünf Unzen Weingeist weiter behandelt, und nachdem derselbe in ziemlich hellgrünen Tropfen abfiel, gab man destillirtes Wasser in kleinen Portionen auf, und zwar so lange, bis die abfallenden grasgrünen Tropfen trübe zu werden anfingen, worauf der Cylinder sogleich auf ein anderes Gefäss gesetzt wurde. Der durchgelaufene weingeistige Auszug wurde filtrirt und in einer Porcellanschale bei ganz gelinder Wärme im Sandbade bis zur Extractdicke eingedampft, wodurch bei feinem Pulver 144 Gran, bei gröberem 120 Extract gewonnen wurden.

Der in dem Cylinder befindliche, mit Wasser in Thätigkeit begriffene Krautrückstand wurde auf ein leinenes Colatorium gegeben und scharf ausgepresst. Die dadurch erhaltene, ungefähr vier Unzen wiegende Flüssigkeit war dunkelbraun und setzte nach mehrstündigem ruhigem Stehen grüne Flocken von Chlorophyll ab, weshalb das Ganze auf ein Filtrum gegeben wurde, von welchem die Flüssigkeit dunkelbraun abfiel. Der Krautrückstand wurde nun bei gelinder Ofen-

Digitized by Google

wärme völlig ausgetrocknet und wog dann 810 Gran bei feinem, 85 bei grobem Pulver.

Die durch das Filtrum gelaufene braune Flüssigkeit wurde in einer Porcellanschale zum Abdampfen einer gelinden Wärme im Sandbade ausgesetzt, wodurch sich beim anfangenden Dickwerden viele gelatinöse Klümpchen ausschieden, welche dem ganzen wässrigen Extracte ein ungleichförmiges Ansehen ertheilten. Das Abdampfen wurde nie unterbrochen und die Schale zum völligen Erkalten auf die Seite gestellt, wodurch sich die Ausscheidung noch mehr steigerte.

Der nur getrocknete Krautrückstand wurde mit destillirtem Wasser angefeuchtet und in dem Extractcylinder so lange mit destillirtem Wassser behandelt, bis dasselbe farblos ablief, was ziemlich langsam von Statten ging und beinahe 6 Tage dazu erforderlich waren. Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde filtrirt, mit dem schon in der Schale befindlichen wässrigen Auszuge gemengt und bei gelinder Wärme abgedampft, wodurch bei feinem Pulver 270 Gran, bei grobem 300 eines braunen Extractes erhalten wurden.

Die Eigenschaften der drei Extracte waren in beiden Fällen ganz dieselben. Nämlich:

Aetherextract: Farbe dunkelgrün. Geruch und Geschmack narkotisch betäubend widerlich, im höchsten Grade an Hyoscyamus erinnernd. Wasser nahm von dem ätherischen Extracte nur so viel auf, dass es kaum gelblich gefärbt wurde. Absoluter Alkohol löste dasselbe vollständig. 32procentiger Alkohol nahm ungefähr die Hälfte davon mit schöner grüner Farbe auf. Im Platinlöffel über der Weingeistflamme erhitzt, floss es anfangs ruhig wie Wachs, stiess dann einen an kochendes Leinöl erinnernden Geruch aus, wurde bei fortgesetzter Erhitzung dunkelbraun und entzündete sich dabei mit hellrother, Russ absetzenden Flamme. Der nun ganz schwarze harzglänzende Rückstand wurde noch weiter erhitzt, wodurch er sich stark aufblähte, sogleich in Flammen ausbrach und beim Auslöschen derselben einen widerlichen stinkenden Geruch nach verbranntem Oel verbreitete; nun wurde der Platinlöffel bis zum Weissglühen erhitzt, wodurch sich der ganze Rückstand verflüchtigte.

Alkoholextract: Farbe dunkelgrün, ins bräunliche übergehend. Geruch und Geschmack: stark nach Hyoscyamus riechend und bitterlich widerlich schmeckend. An der Luft Feuchtigkeit anziehend. Wasser löste das alkoholische Extract vollkommen auf und bildete damit eine dunkelgrünbraune Solution. Im Platinlöffel erhitzt, floss es anfangs ruhig, stiess dann blaue empyreumatische Dämpfe aus und entzündete sich dabei mit heller flackernder Flamme, die auch bei Entfernung von der Weingeistlampe noch fortbrannte und eine schwarze voluminöse Kohle hinterliess. Bei noch weiterem stärkern Erhitzen verminderte sich zwar die Kohle, hinterliess aber einen geringen Rückstand, der mit etwas destillirtem Wasser behandelt, das Curcumapapier stark bräunte.

Wasserextract: Farbe dunkelbraun. Geruch durchaus nicht narkotisch. Geschmack, widerlich salzig kratzend. Etwas Ex-

Digitized by Google

tract mit Aetzkali zusammengerieben entwickelte einen Ammoniakgeruch, was auch ein mit etwas Salzsäure befeuchteter Glasstab anzeigte. In Platinlöffel über der Weingeistflamme behandelt, blähte sich dieses Extract stark auf, wurde schwarzbraun und stiess unangenehm urinös riechende Dämpfe aus; bei fortgesetzter Erhitzung erhielt die Kohle eine hohe cylindrische Form, sank dann zusammen und hinterliess bei noch stärkerer Hitze eine schwarze poröse Kohle, die mit etwas kochendem destillirtem Wasser behandelt und filtrirt wurde. Die durchgelaufene wasserhelle Flüssigkeit bräunte das Curcumapapier stark und enthielt kohlensaures, schwefelsaures und salzsaures Kali.

Aus diesen Versuchen geht allerdings hervor, dass aus dem feineren Pulver vom Hyoscyamus mehr weingeistiges Extract gewonnen wurde, als aus einem gleichen Gewichte des gröbern Pulvers. Uebrigens beträgt bei ʒiv Hyoscyamuspulver das davon abgesiebte ganz feine Pulver höchstens 2 bis 3 Drachmen.

Ferner geht aus den Versuchen hervor, dass der Aether aus dem Hyoscyamus die öligen und wachsartigen Bestandtheile mit etwas narkotischem Farbestoff auszieht; der Weingeist die narkotischen, extractiven Bestandtheile sowohl, als auch den narkotischen Farbestoff erschöpft; das Wasser endlich, Gummi, Stärkmehl, Schleimzucker und eiweissstoffhaltigen Extractivstroff mit verschiedenen Salzen auszieht, welche letztere Stoffe freilich nichts zur bezweckten Wirksamkeit des Hyoscyamus beitragen. (*Buchn. Rep. XXXVI. p.* 39—50.)

Koehnke über Darstellung des Borax.

Der Verf. zählt den Borax zu den Präparaten, welche der Apotheker füglich mit Vortheil selbst bereiten kann. Er giebt über die anzuwendende Methode folgende Vorschriften:

1) Bei der Darstellung des Borax aus rohem krystallisirtem kohlensaurem Natron und roher toskanischer Borsäure bereitet man sich eine kaustische Natronlauge von ungefähr 170 Pfund, deren spec. Gew. 1,090 bis 1,095 ist, wozu durchschnittlich 50 Pfund Natron und 30 Pfund guter Aetzkalk, letzterer mit dem vierfachen Gewichte Wassers zu einem Kalkbrei gebracht, erforderlich sind. Nachdem die Mischung in einem eisernen Kessel nach den Regeln der Kunst gekocht und in eine Aetznatronlauge verwandelt ist, bedeckt man denselben sorgfältig und zieht nach einigen Stunden die klare Lauge vermittels eines Hebers ab, übergiesst den Rückstand mit einer angemessenen Menge Wassers, rührt gut um und zieht abermals nach einigen Stunden die klare Flüssigkeit ab. Der Rückstand wird nun zum zweiten Male mit Wasser hingestellt und später abgegossen, worauf diese höchst verdünnte Lauge zu den Abwaschungen der in der Folge erhaltenen Boraxkrystalle verwandt wird.

Die also erhaltenen Laugen werden zu 170 Pfund oder dem spec. Gewicht von 1,090 bis 1,095 eingekocht und nunmehr nach und nach

Digitized by Google

40 Pfund gute toskanische Borsäure eingetragen und weiter gekocht bis die Lauge 120 bis 125 Pfund beträgt, oder das spec. Gew. von 1,175 bis 1,180 zeigt, welches den von Berzelius angegebenen 20 bis 22° Baumé entspricht. Hierauf wird die Flüssigkeit siedendheiss in einen hölzernen Bottich gegossen, der mit wollenen Decken und Stroh gut umwickelt ist und sorgfältig bedeckt wird, um die Wärme so lange wie möglich zu erhalten, wodurch nur eine gute und regelmässige Krystallisation bewirkt werden kann.

Krystallisirt der Borax in einer Wärme, die 35 bis 40° beträgt, so erhält man bekanntlich octaëdrische Krystalle, die nur 5 At. Krystallwasser enthalten und deshalb einen bedeutenden Verlust an Ausbeute herbeiführen. Dieses ist jedoch nicht bei obigem Verfahren zu befürchten. Dagegen hat man aber hinsichtlich des spec. Gew. der Lauge eine sehr grosse Aufmerksamkeit zu verwenden; denn wird die zum Krystallisiren hingestellte heisse Lauge weiter eingekocht, als zu dem spec. Gew. von 1,180, so bekommt man ebenfalls octaëdrische Krystalle. Ausserdem ist zu bemerken, dass die Borsäure, welche das erste Mal nach obiger Angabe hinzugesetzt worden ist, lange nicht hinreicht, um alles Natron in zweifach borsaures zu verwandeln, das Natron aber in bedeutend vorherrschender Menge eine vortheilhafte Krystallisation bewirkt. Ferner ist es vortheilhaft, die Aetznatronlauge nicht von dem aufgelösten Kalk zu befreien, sondern lieber noch etwas freien Aetzkalk hinzuzusetzen, da dieses zur theilweisen Zersetzung der schwefelsauren Verbindungen der rohen Borsäure dient. Nach drei Tagen ist die erste Krystallisation beendigt. Die gesammelten Krystalle werden zerschlagen, mit der früher gedachten und zurückgesetzten verdünnten Lauge gut abgewaschen und zurückgestellt, hingegen die abgegossene Boraxlauge mit den Abwaschflüssigkeiten zum Absetzenlassen des sich hauptsächlich gebildeten schwefelsauren Kalks und der sonstigen mechanisch hineingebrachten Unreinigkeiten hingestellt. Sobald die Lauge sich abgesetzt hat, wird sie vorsichtig klar abgezogen, eingekocht, und während dessen abermals 8 Pfd. Borsäure allmälig hinzugesetzt und wie vorher behandelt. Die nunmehr zurückbleibende Lauge erfordert noch 2 bis 5 Pfd. Borsäure, worauf nach dieser dritten Krystallisation die zurückbleibende Lauge, mit Schwefelsäure gesättigt, noch auf etwas schwefelsaures Natron benutzt werden kann.

Die Umkrystallisation der sämmtlich erhaltenen Krystalle muss meistens zweimal wiederholt werden, zu welchem Zwecke man selbige in 2½ Theilen Regenwasser durch Kochen auflöst, die Lauge zu dem erwähnten spec. Gewicht und siedendheiss in ein hölzernes, vor jeder raschen Abkühlung geschütztes Gefäss bringt. Die Eindampfung der rückständigen Lauge wird wiederholt. Binnen 2 bis 3 Tagen ist die Krystallisation immer beendigt. Jede Filtration, ausser bei der letzten Umkrysallisation, ist überflüssig. Die Ausbeute beträgt, wenn man recht gute Substanzen angewandt hat, bei umsichtiger Behandlung 60 bis 62 Pfd. an reinem krystallisirtem Borax.

Digitized by Google

Vortheilhafter, indess schwieriger, ist die Bereitung des Borax aus roher Soda und Borsäure. Zu diesem Zwecke stellt man sich ebenfalls eine Aetznatronlauge dar, die 300 Pfd. beträgt, deren spec. Gew. 1,090 bis 1,095 ist, wozu ungefähr 100 Pfd. gute rohe Alikantische Soda, bekannt unter dem Namen Barilla-, oder besser Teneriffa-Soda, und 45 bis 50 Pfd. Aetzkalk erforderlich sind. Die Lauge wird auf dieselbe Weise, wie vorher, dargestellt, und alsdann 45 bis 48 Pfd. toskanische Borsäure nach und nach eingetragen, worauf die Lauge zu ungefähr 180 bis 185 Pfd., oder zu dem spec. Gew. von 1,175 bis 1,180 eingekocht, unterdessen von Zeit zu Zeit abgeschäumt und nun zum Krystallisiren hingestellt wird. Zu der ersten Mutterlauge setzt man alsdann 8 bis 10 Pfd. Borsäure, und zu der zweiten rückständigen Lauge noch 2 bis 3 Pfd., oft aber auch, je nach den angewandten Substanzen, bis 10 Pf. Borsäure, worüber vorherige Untersuchungen mit der Boraxlauge entscheiden müssen. Die Bearbeitung ist übrigens die nämliche, welche bei der vorigen Darstellung des Borax angegeben ist. Aus der letzten Mutterlauge, mit Schwefelsäure gesättigt, erhält man übrigens eine grössere Menge schwefelsaures Natron. Die Ausbeute von krystallisirtem Borax beträgt 80 bis 90 Pfund.

Zu der dritten Bereitungsweise des zweifach borsauren Natrons, die wohl schwerlich in pharmaceutischen Laboratorien, vielleicht aber versuchsweise, Nachahmung finden möchte, da bei der Bearbeitung manche empirische Kenntnisse erfordert werden, wird am zweckmässigsten der ostindische halbraffinirte Borax, welcher sehr viele schmierige oder fettige Bestandtheile enthält, mit einer Aetznatronlauge von 1,370 bis 1,380 spec. Gew. gewaschen, alsdann, da er immer einen bedeutenden Ueberschuss an Natron enthält, mit toskanischer Borsäure nach und nach, wie bei den frühern Bearbeitungen der Boraxlaugen angegeben worden, gesättigt, und durch 3- bis 4maliges Umkrystallisiren mit alle den bereits erwähnten und mehreren Vorsichtsmaassregeln gereinigt. Die Ausbeute kann 65, und im günstigsten Falle bis zu 75 p. c. an krystallisirtem Borax betragen. (*Arch. d. Pharm. LXXXIX. p.* 279–284.)

Kleinere Mittheilungen.

Darstellung des Jodkaliums, nach Frederking. Es werden 30 Unzen Jod in einem gusseisernen Kessel mit 15 Pfund Regenwasser übergossen und nach und nach 15 Unzen, oder überhaupt so viel Eisenfeile hinzugefügt, bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Die abgegossene Flüssigkeit nebst dem Abwaschwasser wird in einer Flasche mit 10 Unzen Jod vermischt, wodurch eine Lösung von Eisenjodidjodür entsteht. Hierauf wird derselben in einem geräumigen Kessel so lange *Liquor Kali carbonici* hinzugefügt, bis eine abfiltrirte Probe nur noch wenig Eisengehalt zeigt; einen kleinen Theil des Jodeisens lässt man unzersetzt. Der Niederschlag von Eisenoxydoxydul wird

Digitized by Google

nach Absonderung der Flüssigkeit in demselben ganz eingetrocknet, wo es sich alsdann leicht auswaschen lässt. Die Flüssigkeit wird in einem eisernen Kessel zur Trockne verdampft und darin geschmolzen, um das noch vorhandene Jodeisen zu zersetzen. Das Salz wird hierauf in 8 Pfd. destillirtem Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und in einer Porcellanschale zur Krystallisation des Jodkalium langsam verdampft. Man erhält schöne grosse Krystalle von Jodkalium. Die letzten Antheile der Flüssigkeit sind ebenfalls ganz neutral und können zur Trockenheit abgedampft werden. — Lässt man nicht einen kleinen Theil des Jodeisens bei der Fällung des Eisens mit kohlensaurem Kali unzersetzt, so hat man zwar das Glühen des Salzes nicht nöthig, allein es zeigt sich alsdann die letzte Lauge von der Krystallisation des Jodkaliums alkalisch. Die Ausbeute von 40 Unzen Jod betrug im Mittel 50 Unzen Jodkalium. (*Arch. d. Pharm. XC. p.* 4.)

Reinigung des Antimons von Arsenik. Berzelius hat in seinem Jahresberichte die bekannte Liebig'sche Reinigungsmethode ungenügend gefunden. Liebig hat darauf geantwortet, dass sie in seinem Laboratorium nie fehlgeschlagen sei. Bucholz bemerkt nun, dass ihm auch — so wie Trommsdorff — Antimon vorgekommen sei, welches selbst durch 12malige Behandlung mit kohlensaurem Natron nicht arsenfrei geworden sei. Es möge also doch wohl Antimonsorten geben, die so reich an Arsen sind, dass jene Methode ungenügend erscheine. (*Arch. d. Pharm. XC. p.* 7—9.)

Darstellung von Antimonoxyd. Frederking findet die Oxydation des Antimons durch Salpetersäure auch zu unsicher; wenn salpetrige Säure da ist, scheint sich stets antimonige Säure zu bilden. Behandlung von Schwefelantimon mit Salzsäure ist zu langsam. Concentr. Schwefelsäure greift Antimonmetall in einer Porcellanschale nur sehr langsam an, dagegen erfolgt die Oxydation des sehr fein pulverisirten metall. Antimons durch englische Schwefelsäure in eisernen Gefässen ziemlich rasch; man steigert das Feuer unter Umrühren allmälig, bis man ein graulich weisses Pulver hat; dieses zerreibt man fein, übergiesst es mit heissem Wasser, rührt um, lässt absetzen, giesst klar ab, wäscht dann das Oxyd erst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron und zuletzt wieder mit Wasser. Es ist graulichweiss, eisenfrei, in *Cremor tartari* fast vollständig löslich. Aus 15 Unzen Antimon erhielt der Verf. 16 Unzen Oxyd. (*Arch. d. Pharm. XC. p.* 9—10.)

Die Benutzung der Rückstände von Darstellung der Salzsäure und Salpetersäure auf schwefels. Kali und Natron ist nicht so einfach, als sie scheint. Die doppeltschwefels. Salze zersetzen sich, wie Wackenroder übereinstimmend mit Heumann und Wittstein bemerkt, beim Umkrystallisiren; doch ist öfteres Wiederauflösen nöthig, um völlig neutrale Salze zu erhalten. Durch Kreide lässt sich die Bildung der neutralen Salze nicht beschleunigen; es bilden sich dann dem Pfannenstein analoge sehr schwer lösliche Absätze von schwefels. Alkali, schwefels. Kalk und kohlens. Kalk. Nur durch Sättigung mit dem entsprechenden kohlens. Alkali scheint daher eine Benutzung jener Rückstände auf einfach schwefelsaure Salze möglich zu sein. (*Arch. d. Pharm. XC. p.* 6—7.)

Bemerkungen über *Euphorbia Esula* und *E. Cyparissias*. Stickel macht darauf aufmerksam, dass diese so sehr verbreiteten Pflanzen in

Digitized by Google

nen gelben, sehr schönen Farbestoff in ziemlicher Menge enthalten, welche aus dem mit alaunhaltigem Wasser bereiteten Decocte durch Bleiessig oder Zinnchlorür niedergeschlagen werden kann. Aether zieht aus diesen Pflanzen ziemlich viel Kautschuk aus. Alkohol giebt dann eine Tinctur, aus der sich bei längerem Stehen eine weisse, krystallinische, sehr flüchtige, brennend schmeckende, kampherartige Substanz absetzt. Die davon befreite Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen ein dunkelgrünliches, sehr brennend schmeckendes, an der Luft allmälig erhärtendes, dem Euphorbium sehr ähnliches Harz. Ausserdem fand der Verf. Gallussäure. (*Arch. d. Pharm. XC. p.* 30—32.)

Zersetzung der Jodtinctur. Herzog macht darauf aufmerksam, dass man Jodtinctur nicht zu lange aufbewahren und überhaupt mehr Aufmerksamkeit auf ihre Beschaffenheit verwenden solle, da sie sich in Folge der Einwirkung des Jods auf den Alkohol unter Bildung von Jodwasserstoffsäure, Jodäther und wahrscheinlich auch anderer Nebenproducte zersetzt. Man kann die Jodtinctur sehr leicht prüfen, wenn man sie mit einem Ueberschuss von reiner Kupferfeile so lange schüttelt, bis sie völlig entfärbt ist. Das abfiltrirte Kupfer stellt durch seinen Gewichtsüberschuss die Jodmenge unmittelbar dar; das Filtrat aber enthält, trotz freier Säure, kein Kupfer, und es lässt sich am ätherartigen Geruche und der sauren Reaction die stattgefundene Zersetzung erkennen. Quecksilberchlorid giebt darin einen erst gelbweissen, später roth werdenden Niederschlag, salpeters. Silberoxd-Ammoniak einen gelben, flockigen, bei 100° unter Wasser grau werdenden Niederschlag. Beim Verdunsten entwickelt das Filtrat rothe, scharfe Dämpfe; sättigt man es mit Kali, raucht ab und glüht den Rückstand schwach, so entwickelt sich ein eigenthümlich riechender Dampf, etwas Kohle wird abgeschieden und der Rückstand braust mit Säuren. (*Arch. d. Pharm. XC. p.* 37—40.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Ankündigung.

Im Verlage der unterzeichneten Buchhandlung erscheint ein für jeden Apotheker höchst wichtiges Werk unter dem Titel:

Ueber die Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate.

Ein auf eigene Erfahrungen gegründetes, insbesondere den Apothekern gewidmetes praktisches Hülfsbuch von **Dr. G. C. Wittstein**, approbirtem Apotheker und Präparator des pharmaceutischen Instituts der k. Universität zu München; des Vereins studirender Pharmaceuten zu München und der pfälzischen Gesellschaft für Pharmacie und Technik und deren Grundwissenschaften correspondirendem Mitgliede. — Mit einer Vorrede von Dr. J. A. Buchner sen.

Digitized by Google

Unter der grossen Zahl chemischer und pharmaceutischer Schriften, welche jährlich die Presse verlassen, sieht man sich oft vergebens nach einem Buche um, in welchem das Mitgetheilte lediglich die Frucht der eigenen Erfahrungen des Verfassers, d. h. in welchem zwar nicht alles neu ist, aber das schon Bekannte selbst beobachtet, bestätigt, das Wahre von dem Falschen gesondert und mit neuen nützlichen Entdeckungen bereichert dargestellt wird. Diesem Bedürfnisse glauben wir durch das vorliegende Werk abgeholfen zu sehen. Der Verf., dem chemischen und pharmaceutischen Publikum bereits vortheilhaft bekannt, hatte in seiner seit einer Reihe von Jahren bekleideten Stellung als Präparator am pharmaceutischen Institute der hiesigen Universität die beste Gelegenheit, das Material dazu zu sammeln. Man findet darin einen wahren Schatz von wohl durchgeprüften praktischen Erfahrungen; eben so wenig vermisst man aber auch darin die rein wissenschaftliche Seite der Präparatenkunde, und wir glauben gerade in letzterer Beziehung nicht zu viel zu sagen, wenn wir behaupten, dass die Erklärung der chemischen Processe und aller anderen vorkommenden Erscheinungen bis in das kleinste Detail, nach dem neuesten Stande der Wissenschaft, nirgends mit einer solchen Vollständigkeit und Klarheit gegeben worden ist, wie hier. Wir betrachten daher das Werk als eine ganz vorzügliche Bereicherung der betreffenden Literatur, und empfehlen es namentlich dem arbeitenden Apotheker, welcher darin einen sichern wissenschaftlichen Führer in den Beschäftigungen seines Laboratoriums finden wird.

Das ganze Werk, über dessen wissenschaftlichen und praktischen Werth wir nur auf die Empfehlung des Herrn Hofrath Dr. Buchner verweisen, wird circa **40 Bogen** umfassen, und um die Anschaffung zu erleichtern, im Subscriptionswege **in Heften zu 10 Bogen à Rthlr. 1. — oder fl. 1. 30 kr. CM.** oder **fl. 1. 36 kr. rhein.** erscheinen. Das vorliegende 1ste Heft enthält die Säuren, Aetherarten, den Alkohol etc. bis Ammoniacum jodatum. An der Fortsetzung wird ohne Unterbrechung gearbeitet, so dass das ganze Werk binnen Jahresfrist vollendet sein wird, wonach sodann ein erhöhter Ladenpreis eintritt.

München, im October 1844.

Joh. Palm's Hofbuchhandlung.

Anzeige.

Wir nehmen uns die Freiheit, ein geehrtes Publicum auf die ächten ungarischen Blutigel aufmerksam zu machen, welche wir aus unsern Teichen in grosser, mittler und kleiner Sorte zu den billigsten Preisen nach Deutschland und der Schweiz versenden.

Colmar im Elsass. ***Roux u. Lamasse.***

Ein junger Chemiker,

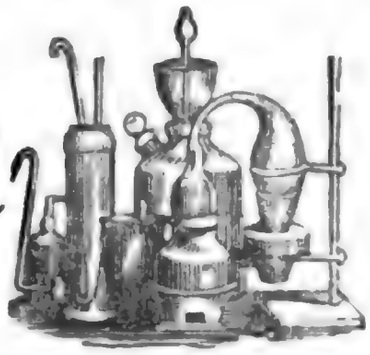
welcher theoretisch vollkommen gebildet einen praktischen Cours zu seiner Ausbildung in einer chemisch-technischen Fabrik durch einige Jahre zu machen wünscht, kann gegen ein Honorar für Kost und Quartier Aufnahme finden.

Auskunft auf frankirte Briefe ertheilt Herr **J. B. Aupel**, bei Herrn Professor **Dr. Liebig** in **Giessen.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Digitized by Google

Pharmaceutisches Central Blatt.



25. Decbr. 1844. № 58.

Redaction: *Dr.* A. Weinlig.

INHALT. Zusammensetzung der Hydrate mehrerer Metalloxyde, von SCHAFFNER. — Ueber Darstellung des xanthogensauren Kali und seine Zersetzung durch Wärme, von SACC. — Versuche über das Verhalten des Schwefels zu Metallsalzlösungen, von FREUNDT. — H. ROSE über das *Niobium*, ein neues Metall aus dem bairischen Tantalite. — Ueber afrikanischen Guano, nach URE, COLQUHOUN, DAVY, TESCHEMACHER u. FRANCIS. — Ueber Zersetzung des phosphorsauren Kalks durch kohlensaure Alkalien, von WACKENRODER.

KL. MITTH. *Viridamentum*, von E. WINCKLER. — *Unguentum Digitalis purpur. et Ungt. Hyoscyami*, von E. WINCKLER. — Pariser narkotinhaltiges Morphin.

Zusammensetzung der Hydrate mehrerer Metalloxyde, von SCHAFFNER.

Zu den folgenden Analysen wurden die Hydrate in der Regel im Wasserbade bei 100° völlig ausgetrocknet und dann der Wassergehalt entweder als Glühverlust bestimmt oder direct durch die Gewichtsvermehrung eines Chlorcalciumrohres.

Chromoxydhydrat: a) Durch Fällen von Chromchlorür mit Kali im Ueberschuss und Kochen bis zur Entfärbung der Flüssigkeit: 30,46—30,76 Aq (4 At. = 30,62). b) Durch Fällen mit Kali, Wiederauflösung des Niederschlags in Kali und abermaliges Ausfällen mit Salzsäure: 35,27—35,34 Aq (5 At. = 35,9). c) Durch Ammoniak gefällt: 35,80—35,93 Aq (5 At. = 35,9). Nur über Schwefelsäure getrocknet enthielt das zuletzt erwähnte Hydrat nahe 6 At. Wasser.

Manganhyperoxydhydrat, durch Liegenlassen des ausgepressten Oxydulhydrats an der Luft enthalten, erhielt 10,21 Aq (9,34). Durch Kochen von schwefels. Manganoxydul mit unterchlorigs. Natron: 5,92—6,46 Aq ($3\,Mn\,O_2$ + aq fordert 6,38).

Manganoxydhydrat, erhalten durch Stehenlassen einer mit Salmiak und Ammoniak versetzten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul an der Luft als lederbrauner Niederschlag: 20,75—20,22 Aq (2 At. = 20,36).

Wismuthoxydhydrat scheint aus der salpetersauren Lösung des Metalls nicht rein erhalten werden zu können, selbst durch Behandlung mit trocknem Ammoniakgas erhält man noch ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung aber nicht constant ist. Eben so wenig erhält man aus Chlorwismuth reines Hydrat.

Kadmiumoxydhydrat kann durch Fällung der salpeters. Lösung mit Kali nur dann frei von Säure erhalten werden, wenn die Lösung verdünnt war; es enthält dann 12,54—12,88 Aq (1 At.—12,37). Die Lösung von Kadmium in Königswasser giebt mit Ammoniak einen körnigen, im Ueberschuss wieder löslichen Niederschlag; die überstehende Flüssigkeit giebt mit Kali einen Niederschlag, welcher 74,9 Cd O, 14,2 Cl, 10,9 Aq enthält.

Zinnoxydulhydrat, erhalten durch Fällung von Zinnchlorür mit kohlens. Kali und Trocknen bei 80°, gab, in einem Strome von Kohlensäuregas erhitzt, 6,46 Aq (2 Sn O + aq fordert 6,3). Fällt man Zinnchlorür mit Ammoniak, so erhält man ein basisches Salz.

Zinnoxydhydrat, durch Salpetersäure erhalten und bei 100° getrocknet, enthielt im Mittel von 5 Analysen nur 8 p. c. Wasser; bei 150° getrocknet aber nur 5,12 (2 Sn O_2 + aq fordert 5,67). Der durch Fällung von Zinnchlorür mit kohlens. Kali erhaltene, beim Trocknen glasartig werdende Niederschlag enthält bekanntlich 1 At. Aq.

Bleioxydhydrat. Durch Fällung eines Ueberschusses von salpetersaurem Blei mit Kali erhält man ein basisches Salz, welches nahe = 3 Pb O, NO_5, 2 aq ist. Fällt man mit Kaliüberschuss und digerirt den Niederschlag einige Zeit bei 90°, so enthält der Niederschlag immer noch Salpetersäure. Eben so verhält sich Ammoniak. Dagegen giebt essigs. Bleioxyd mit Kali reines Bleioxydhydrat, welches 3,6 Wasser enthält (2 Pb O + aq = 3,13). Durch Digestion von Chlorblei mit Ammoniak erhält man kein reines Hydrat. Das aus einer Lösung von Bleiglätte in kochender Kalilauge krystallisirende Bleioxyd ist frei von Kali und enthält kaum 1 p. c. Wasser. Salpetersaures Ammoniak fällt aus dieser alkalischen Lösung einen ammoniakhaltigen Niederschlag.

Eisenoxydhydrat, sowohl durch Fällung von Eisenchlorid mit Ammoniaküberschuss erhalten (wobei es völlig ammoniakfrei erschien), als aus eisensaurem Kali an der Luft abgesetzt, enthielt 10,2—10,36 Aq (1 At. = 10,31).

Kobaltoxydulhydrat, erhalten durch Fällung von Kobaltchlorür unter Luftausschluss mit luftfreier Kalilauge, enthielt 19,33—19,53 Aq (1 At. = 19,34).

Nickeloxydulhydrat, durch Fällung von schwefels. Nickel mit Aetzkali erhalten, enthält 23,4—24,09 Aq (1 Aeq. wäre 19,34; dagegen fanden 4 Ni O + 5 aq 24,17 p. c.).

Kupferoxydhydrat, in der Kälte gefällt, ausgewaschen, und bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt über Kalk, getrocknet, kann dann ohne Zersetzung für sich bis 100° und höher erhitzt werden — mit Wasser erwärmt, wird es sogleich schwarz. Es enthält 20 p. c. Wasser. Die Auflöslichkeit des Kupferoxydhydrats in starker Kali-

Digitized by Google

lauge anlangend, so fand der Verf. Folgendes: Tropft man in eine starke Kalilauge von 1,27—1,30 spec. Gew. eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so bekommt man ausser einem blauen Niederschlage noch eine tief azurblaue Lösung. Diese Lösung geht jedoch durch ein gutes (doppeltes) Filter ganz wasserklar durch, und in der durchgelaufenen Flüssigkeit kann man nach Uebersättigen mit Salzsäure durch Ferrocyankalium auch keine Spur von Kupfer mehr nachweisen. Lässt man die Flüssigkeit eine Zeitlang stehen, so wird sie allmälig heller. Diese blaue Lösung lässt sich kochen ohne Veränderung, verdünnt man sie jedoch mit Wasser und kocht sie, so scheidet sich Kupferoxyd ab und die Lösung wird farblos.

Wenn man eine Kupferoxydlösung mit überschüssigem Kali versetzt und kocht, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, welcher bei 100° getrocknet gewöhnlich für reines Kupferoxyd angesehen wurde. Er enthält jedoch noch Wasser, das selbst bei 130° noch nicht weggeht, und welches er nur beim Glühen vollständig verliert. Die Menge des Wassers betrug als Mittel von 3 Analysen 4,8 p. c., welches nahe $^1/_4$ Aeq. entspricht.

Der hellgrüne Niederschlag, welcher durch Ammoniak in schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht, enthält, bei 100° getrocknet, noch Schwefelsäure. Der Verf. fand in einem Falle 74,98 Cu O, 19,12 SO_3, 6,86 Aq, was der Formel 3 Cu O, SO_3 + Cu O, HO annähernd entspricht.

Quecksilberoxydhydrat. Das durch Kali aus Sublimatlösung gefällte Oxyd ist ein Hydrat, welches bei 200° noch 19,96—20,5 Wasser abgiebt (3 At. = 20,75). Dagegen ist das aus Kalomel durch Kalilauge abgeschiedene Oxydul nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei.

Silberoxydhydrat. Bei 50° getrocknete Niederschläge enthielten 2,3—2,35 Aq (etwa $^1/_2$ At.), aber bei 100° geht alles Wasser fort.

Platinoxydhydrat darzustellen gelang nicht; man erhielt stets Doppelverbindungen.

Antimonoxydhydrat wurde so erhalten, dass man Antimonsulfürhydrat in Aetzkali löste, zum Kochen erhitzte, mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzte, bis eine abfiltrirte Probe mit Säuren einen rein weissen Niederschlag gab, dann filtrirte, mit Essigsäure fällte, den Niederschlag auswusch und trocknete. Er enthielt 10,9—11,2 Aq (2 At. = 10,47). (*Annal. d. Ch. u. Ph. LI. p.* 168—183.)

Ueber Darstellung des xanthogensauren Kali und seine Zersetzung durch Wärme, von Sacc.

Wenn man bei der Darstellung des xanthogensauren Kalis gewöhnlichen Brennspiritus anwendet, so scheidet sich das Salz nur bei sehr niedriger Temperatur freiwillig und ohne Zusatz von Aether

Digitized by Google

ab. Man muss alsdann die Mischung im Wasserbade eindampfen, was ohne Schwierigkeit geschehen kann, wenn man die Temperatur unter 50° C. hält; steigt sie aber über diesen Punkt hinaus, so färbt sich die Flüssigkeit tief orangegelb. Die Färbung rührt von einer Substanz her, welche sich in Gestalt eines schweren Oeles von tief orangegelber Farbe am Boden der Retorte sammelt. Wenn man diese Flüssigkeit concentrirt, so erhält man eine beträchtliche Menge schöner Krystalle, welche mit dem Salmiak die grösste Aehnlichkeit haben; diese Krystalle sind Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium, verunreinigt durch Spuren von Schwefelkalium; welches von einer noch weiter fortgeschrittenen Zersetzung herrührt. Der Luft ausgesetzt verlieren sie sehr bald ihre ursprünglich gelbe Farbe und verwandeln sich vollständig ohne Ausscheidung von Schwefel, aber unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, in doppeltkohlensaures und unterschwefligs. Kali. Die Vergleichung der Formeln zeigt leicht, dass jedes Aequiv. xanthogensaures Kali unter Hinzuziehung der Elemente von zwei Aequivalenten Wasser, ein Aeq. Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium und ein Aeq. Alkohol erzeugt, während sich gleichzeitig, wie auch der Versuch bethätigt, ein Aeq. Schwefelwasserstoff und ein Aeq. Kohlensäure entwickelt.

Die leichteste und sicherste Darstellungsweise des xanthogensauren Kalis ist diese, dass man mit reinem Kalihydrate gesättigten absoluten Alkohol mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff versetzt. Im Augenblicke, in welchem sich die Flüssigkeiten mischen, gesteht das ganze Liquidum zu einer festen, aus hellgelben, seidenartigen, unter einander verwebten Nadeln bestehenden Masse, welche man auf ein Filter wirft, und rasch mit Aether auswäscht. Man presst die Krystalle zuerst zwischen Fliesspapier und trocknet sie alsdann unter einer Glocke über concentrirter Schwefelsäure.

Mischt man eine Quantität trocknes xanthogensaures Kali mit einer Quantität Wasser, welche nicht hinreicht, um es vollständig in der Kälte aufzulösen, und unterwirft dieses Gemenge über einem sehr gelinden Kohlenfeuer der Destillation, so sieht man, wie sich die Masse zwischen 30 und 35° am Boden der Retorte anfängt orangegelb zu färben. Diese Färbung breitet sich aus in dem Maasse, als die Temperatur steigt, bei 85° ist sie vollkommen; bei 100° wird sie dunkler unter Gasentwicklung, und es gehen zwei Flüssigkeiten über von verschiedener Dichtigkeit, welche den Geruch des Mercaptans verbreiten.

Die schwerere Flüssigkeit ist anfangs durchsichtig, sehr bald aber zeigen sich an ihrer Oberfläche weisse Pünktchen, welche sich mit der Luft in Berührung nach und nach ausbreitend, die Flüssigkeit bedecken, und nach Verlauf eines Tages sich in ein weisses Pulver verwandeln, welches zu Boden sinkt und nichts anderes als fein zertheilter Schwefel ist. Die orangegelbe Flüssigkeit, welche in Retorte bleibt, krystallisirt nicht, wenn man sie abdampft, die e zeigt die Gegenwart von Doppeltschwefelkalium an, welches bar der Zersetzung einer Quantität Einfachschwefelkaliums, des-

Digitized by Go

directen Productes der Reaction, durch Kohlensäure seine Entstehung verdankt.

Die Flüssigkeit, welche bei der Destillation überging, ist ein Gemenge, um es zu scheiden schüttelt man es mit reinem Wasser, nimmt das Wasser mit der Pipette ab, übersättigt es mit kohlensaurem Kali und destillirt im Wasserbade; was übergeht ist reines Alkohol. Der Theil, welcher sich nicht in Wasser gelöst hat, wird mit Chlorcalcium gemischt und destillirt, es geht nur Schwefelkohlenstoff über. Der Alkohol sowohl als der Schwefelkohlenstoff, welche man auf diese Weise erhält, riechen nach Mercaptan, welches in unwägbarer Menge beigemischt ist.

Wenn man das xanthogensaure Kali auf einem Kohlenfeuer der trocknen Destillation unterwirft, so fängt es bei 200° an, sich von der äusseren Fläche nach dem Mittelpunkte hin, schön orangegelb zu färben, welche Farbe allmälig in Schwarz übergeht; es gehen zwei Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit über, begleitet von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd. In der Retorte bleibt Doppeltschwefelkalium und Kohle zurück.

Die übergegangene Flüssigkeit giebt an Wasser nichts ab, sie enthält demnach keinen Alkohol. Beim Vermischen mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium giebt sie Wasser an dasselbe ab und verwandelt sich in ein homogenes, öliges, äusserst stinkendes Liquidum, unlöslich in Wasser, dem es seinen Geruch ertheilt. Es schlägt Bleisalze gelb nieder, ohne dass sich dabei Tropfen von Schwefelkohlenstoff ausscheiden, was die Abwesenheit dieses Körpers auf eine positive Weise darthut. Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich unter heftiger Wärmeentwicklung zu einer festen Masse, welche in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten in grossen, silberglänzenden Schuppen anschiesst. Das Destillat besteht demnach aus reinem Mercaptan und einer geringen Menge Wasser. Wurde die Destillation bei 200° auf einem Oelbade gemacht, so sind die Producte bis auf Spuren von Schwefelkohlenstoff dieselben. Der Rückstand in der Retorte ist niemals vollständig zersetzt, seine Analyse mithin unmöglich.

Wenn man über freiem Feuer arbeitet, so bleibt nichts anderes zurück, als Doppeltschwefelkalium, welches sich in Wasser und Alkohol auflöst, während eine grosse Menge Kohle ungelöst bleibt, welche sich in glänzenden Flittern niederschlägt. (*Annal. der Chem. u. Pharm. LI. p.* 345—349.)

Versuche über das Verhalten des Schwefels zu Metallsalzlösungen, von Freundt.

Bringt man gut gewaschne Schwefelblumen mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in Berührung, so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur nach tüchtigem Schütteln der Flüssigkeit eine Einwirkung bemerklich, indem der Schwefel statt seiner gelben

Digitized by Google

eine graue Farbe annimmt. Erhitzt man aber, so geht die Einwirkung rasch vor sich, und sehr bald ist die Farbe des Schwefels, vorausgesetzt, dass man nicht zu viel hinzugefügt hat, vollkommen in Schwarz umgewandelt. Bei einer gewissen Gränze hört jedoch die Reaction auf, und ersetzt man den veränderten Schwefel durch ein neues Quantum reiner Schwefelblumen, so bemerkt man, trotz längeren Kochens, keine weitere Einwirkung. Die Flüssigkeit reagirt nun sauer. Setzt man ihr möglichst indifferente Abstumpfungsmittel als kohlensauren Kalk oder Baryt hinzu, so fängt die Wirkung in der Hitze sogleich wieder an sichtbar zu werden, und man kann durch längeres Kochen, unter erneuertem Zusatz von Schwefel und kleinen Quantitäten kohlens. Kalks, die ganze Silbermenge in Schwefelsilber verwandeln. Es wird hierbei, wie unter andern ähnlichen Umständen, Schwefelsäure gebildet. — Durch das Hinzufügen von kohlensaurem Kalk wird der Process in seiner Einfachheit gestört, da jener schon für sich das Silbersalz zu zersetzen vermag. Wird die Silberlösung vor Beginn der Operation mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, so findet keine Zersetzung Statt.

Die Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds erleidet keine Veränderung.

Schwefelsaures Eisenoxydul wird nicht zersetzt; die Farbenänderung ist dem ausgeschiedenen Eisenoxyde zuzuschreiben.

Auf die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd findet keine Einwirkung Statt, obgleich kohlensaurer Baryt das Salz vollkommen zersetzt und alles Kupfer ausfällt. Erst nachdem diess geschehen und die Flüssigkeit nun nicht mehr sauer reagirt, fängt sogleich eine Einwirkung des Schwefels auf das ausgeschiedene kohlensaure Kupferoxyd an und dauert bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt so lange, als Kupfersalz vorhanden ist.

Krystallisirtes essigsaures Bleioxyd wird nicht verändert; bei basischem essigsaurem Bleioxyd tritt dagegen in der Siedhitze sogleich die Wirkung ein.

Arsenige Säure erleidet selbst auf Zusatz von kohlensaurem Kali keine Veränderung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd wird nicht zersetzt, während salpetersaures Quecksilberoxydul aber sehr bald eine Bildung von Schwefelquecksilber gewahren lässt.

Wismuthweiss und Brechweinstein werden nicht verändert.

Man ersieht, dass hier die saure Reaction der Salze vornehmlich von Einfluss ist. Salpetersaures Silberoxyd und Bleiessig, die einzigen nicht sauer reagirenden Metallsalze, werden vom Schwefel leicht angegriffen. Wenn beim salpetersauren Quecksilberoxydul, mit saurer Reaction, eine Einwirkung Statt findet, so ist die geringe Affinität des Metalls zum Sauerstoff im Quecksilberoxydul dabei in Betracht zu ziehen. Das sauer reagirende schwefelsaure Kupferoxyd wird nicht afficirt, das unauflösliche kohlensaure Hydrat dagegen wird leicht zersetzt. Kommt den ersten beiden Salzen ein geringer Zusatz von Säure zu Hülfe, so werden auch sie nicht angegriffen und nur das

Digitized by Google

salpetersaure Quecksilberoxydul wird selbst dann, wenn der Lösung Säure hinzugefügt war, je nach dem Grade, in welchem diess geschehen, mehr oder weniger angegriffen.

Auf die auflöslichen Chloride des Eisens, Quecksilbers und Goldes übt der Schwefel keine Wirkung aus, obgleich beim letztern die Verwandtschaft zum Chlor nur gering ist. Allein Zinnsalz wird leicht zersetzt. Dabei ändert sich die Farbe bedeutend, je nachdem man vorzugsweise die saure lösliche Verbindung, oder die basische mit dem Schwefel in Contact bringt, und geht von dem Braungelben ins Dunkelbraune und Violette über. Hat man dem Chlorür indess so viel Säure hinzugefügt, als nöthig ist, um die Auflösung klar zu erhalten, so tritt, wie bei den Sauerstoffsalzen, keine Reaction ein. (*Arch. d. Pharm. LXXXIX. p.* 286—289.)

H. Rose über das *Niobium*, ein neues Metall aus dem bairischen Tantalite.

Bei vergleichenden Untersuchungen finnländischer und bairischer Tantalite (von Bodenmais) fielen dem Verf. Verschiedenheiten der aus beiden erhaltenen Tantalsäure auf, welche zur Entdeckung eines neuen Metalles führten.

Die Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalit besteht wesentlich nur aus einer Substanz; sie ist identisch mit der Tantalsäure, welche Berzelius in seinen Abhandlungen über dieselbe, und in den früheren Auflagen seines Lehrbuches beschreibt. Nur in der letzten Auflage desselben giebt er, nach den von Wöhler erhaltenen Resultaten, der eine Tantalsäure aus dem Pyrochlor und aus dem bairischen Tantalite zu seinen Versuchen anwandte, der Tantalsäure einige Eigenschaften, welche der aus dem finnländischen Tantalite bereiteten nicht zukommen. Es versteht sich von selbst, dass für die Säure aus dem finnländischen Tantalite der Name Tantalsäure beibehalten werden muss.

Die Säure aus dem bairischen Tantalite, mit dessen Untersuchung sich Berzelius nie beschäftigt hat, besteht aus zwei Säuren, von denen die eine sehr viele Aehnlichkeit mit der Tantalsäure aus dem finnländischen Tantalite hat. Auch die andere Säure hat Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, unterscheidet sich jedoch in mancher Hinsicht wesentlich von derselben. Sie ist das Oxyd eines Metalls, das sich von den bisher bekannten unterscheidet. R. nennt dasselbe Niobium und sein Oxyd Niobsäure, von Niobe, der Tochter des Tantalus, um durch den Namen die Aehnlichkeit mit dem nach letzterem benannten Metalle und dessen Oxyde anzudeuten.

Die Tantalsäure und die Niobsäure sind zwei metallische Säuren, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften die meiste Aehnlichkeit mit der Titansäure und dem Zinnoxyde haben, und denen allen man wohl dieselbe atomistische Zusammensetzung zuschreiben könnte. Beide sind als Hyd[illegible] lühten Zustande weiss, beide zeigen eine

starke Feuererscheinung, wenn sie aus dem ungeglühten Zustande in den geglühten übergehen. Die geglühte Tantalsäure wird erhitzt nur höchst unbedeutend gelblich, die Niobsäure stark gelb; beim vollständigen Erkalten aber werden beide wieder so weiss wie vor dem Glühen. Die Tantalsäure bildet nach dem Glühen ein weisses Pulver ohne Glanz, die Niobsäure hingegen besteht nach dem Glühen aus Stückchen von starkem Glanze, von einem ähnlichen, wie ihn die durch Ammoniak gefällte und nachher geglühte Titansäure zeigt, nur mit dem Unterschiede, dass die Farbe von letzterer bräunlich ist, während die Niobsäure vollkommen weiss erscheint.

Die Tantal- und Niobsäure verbinden sich leicht mit den Alkalien, und treiben beim Schmelzen die Kohlensäure aus denselben. Die Niobsäure bildet aber eine schmelzbarere Verbindung als die Tantalsäure.

Die Verbindungen der beiden Säuren mit Kali und Natron sind in Wasser auflöslich. Aber zwischen beiden Alkalien findet ein sehr bemerkenswerther Unterschied hinsichtlich ihres Verhaltens zur Tantalsäure und Niobsäure Statt. Die Verbindungen beider sind in einem Ueberschuss einer Auflösung von Kalihydrat und kohlensaurem Kali auflöslich, sehr schwer auflöslich aber in einem Ueberschuss von Natronhydrat und kohlensaurem Natron. Aber das niobsaure Natron ist im überschüssigen Natron weit schwerlöslicher, als das tantalsaure Natron, und fast unlöslich darin. Ist die Tantalsäure mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden, so löst sich auch im blossen Wasser das tantalsaure Natron lange nicht vollständig auf, sondern der grösste Theil bleibt darin unaufgelöst und bildet mit Wasser eine Milch. Diess findet beim Zusammenschmelzen der Niobsäure mit kohlensaurem Natron nicht Statt. Das niobsaure Natron kann in deutlichen kleinen Krystallen und als krystallinisches Pulver erhalten werden, und ist vollständig auflöslich im Wasser.

Aus den Auflösungen der tantalsauren und niobsauren Alkalien fallen Säuren Tantalsäure und Niobsäure. Es ist besonders die Schwefelsäure, wodurch sie vollständiger als durch andere Säuren gefällt werden. Verdünnte Schwefelsäure fällt in der Kälte die Tantalsäure aber lange nicht vollständig, wohl aber durchs Kochen, während die Niobsäure unter gleichen Umständen schon in der Kälte vollständig niedergeschlagen wird. — In der Auflösung des tantalsauren Natrons bringt Chlorwasserstoffsäure nur eine Opalisirung hervor, und durch ein grosses Uebermaass der Säure kann man eine beinahe vollständige Auflösung bewirken; beim Kochen fällt dann die Tantalsäure, aber nicht vollständig. In der Auflösung der Tantalsäure im Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure bringt Schwefelsäure eine Fällung hervor. Die Auflösung von niobsaurem Natron wird durch Chlorwasserstoffsäure stark getrübt, aber nicht die ganze Menge der Niobsäure in der Kälte gefällt, wohl aber durchs Kochen; ist aber die Chlorwasserstoffsäure im grossen Uebermaass hinzugefügt worden, so fällt durchs Kochen nicht mehr die ganze Menge der Niobsäure.

Oxalsäure bringt weder in der Auflösung der tantalsauren noch der niobsauren Alkalien eine Fällung hervor, und entsteht eine Trü-

Digitized by Google

ung bei Gegenwart von zu viel Alkali, so verschwindet sie durch ein Uebermaass von Oxalsäure. Essigsäure hingegen bewirkt Fällungen in jenen Auflösungen.

Eben so werden die Auflösungen der alkalischen Salze durch Chlorammonium gefällt.

Wird die Auflösung des tantalsauren Natrons mit Chorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht, so bewirkt Galläpfeltinctur darin einen lichtgelben Niederschlag. Es entsteht dieselbe Fällung durch Galläpfeltinctur, wenn die Tantalsäure durch ein Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure fast ganz aufgelöst worden war, oder wenn durch Schwefelsäure ein dicker weisser Niederschlag von Tantalsäure sich gefällt hat; letzterer nimmt durch Hinzufügung von Galläpfeltinctur nach einiger Zeit dieselbe lichtgelbe Farbe an. — In den Auflösungen des niobsauren Natrons entsteht unter ähnlichen Umständen ein dunkel oranienrother Niederschlag, von einer ähnlichen, doch nicht gleichen Farbe, wie er durch Galläpfeltinctur in Auflösungen der Titansäure hervorgebracht wird.

Freie Alkalien lösen beide Fällungen auf; sie entstehen auch selbst nicht in den Auflösungen der neutralen alkalischen Salze, sondern erst nach einem Zusatze von Schwefelsäure oder von Chlorwasserstoffsäure.

R. hält die Galläpfeltinctur für eins der besten Reagentien, um kleine Mengen von Tantalsäure und von Niobsäure in sauren Flüssigkeiten aufzufinden. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass wenn beide metallische Säuren in Oxalsäure aufgelöst waren, oder diese Säure, so wie mehrere organische Säuren, die nicht flüchtig sind, zu einer Auflösung oder einem Niederschlag von Tantal- oder Niobsäure gesetzt werden, Galläpfeltinctur keine Fällungen giebt.

In der Auflösung des tantalsauren Natrons, wenn sie mit einem oder einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht worden ist, bringt Kaliumeisencyanür einen gelben flockigen Niederschlag hervor, der etwas auflöslich in vieler Chlorwasserstoffsäure ist. — Unter ähnlichen Umständen wird in der Auflösung des niobsauren Natrons ein stark rother Niederschlag erzeugt, der einige, doch entfernte Aehnlichkeit mit der durch Niobsäure und Galläpfeltinctur bewirkten Fällung hat. In vieler Chlorwasserstoffsäure ist derselbe ebenfalls nur unbedeutend löslich.

Kaliumeisencyanid giebt mit Auflösungen von tantalsaurem Natron einen flockigen weissen, mit denen des niobsauren Natrons einen stark gelben Niederschlag.

Wird zu der Auflösung des tantalsauren Natrons eine Säure gesetzt, und dann eine Zinkstange hineingestellt, so erfolgt dadurch keine Veränderung; nach längerer Zeit scheidet sich beim Zutritt der Luft durch das aufgelöste Zinkoxyd weisse Tantalsäure aus, wenn vorher durch Chlorwasserstoffsäure eine fast vollständige Auflösung bewirkt worden war. — Wird hingegen die Auflösung des niobsauren Natrons mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die dadurch erzeugte Fällung durch hineingestelltes Zink bald schön

Digitized by Google

blau, und um so schneller, je mehr freie Säure vorhanden war. Nach längerer Zeit wird die blaue Farbe schmutziger, endlich braun, und es setzt sich ein schwerer brauner Niederschlag ab. Da Wöhler eine ähnliche Erscheinung bei der Tantalsäure aus dem Pyrochlor, und G. Rose bei der des Uranotantals beobachtet haben, so würde aus diesen Versuchen die Gegenwart der Niobsäure in beiden genannten Mineralien folgen.

Das Tantalchlorid, durch Behandlung der Tantalsäure mit Kohle und Chlorgas erhalten, ist gelb, leicht schmelzbar und leicht flüchtig. Das Niobchlorid, auf ähnliche Weise aus der Niobsäure erhalten, ist vollkommen weiss, unschmelzbar und sehr schwer flüchtig.

Wird über Tantalchlorid trocknes Ammoniakgas geleitet, so wird dasselbe davon absorbirt, aber nicht besonders lebhaft. Das Chlorid erwärmt sich dabei weit weniger, als diess bei andern flüchtigen, namentlich bei flüssigen Chlormetallen der Fall ist. Diess rührt indessen nicht von einer geringen Verwandtschaft des Ammoniaks zum Chlorid her, sondern weil sich bei der ersten Einwirkung des Gases eine feste Rinde der erzeugten Verbindung bildet, die das darunter befindliche feste Chlorid gegen die Einwirkung des Ammoniaks schützt. Wird die entstandene Verbindung erhitzt, so wird in ihr unter Erzeugung von Chlorammonium Tantal reducirt. Diese Reduction geschieht indessen erst bei weit höherer Temperatur, als unter ähnlichen Umständen das Titan metallisch abgeschieden wird. Sie geschieht daher nur unvollständig durch die Hitze einer Spirituslampe, und erst vollständig vermittelst starken Kohlenfeuers. Man erhält dann zusammenhängende schwarze Rinden von Tantalmetall, die vom Wasser nicht verändert werden, womit also dasselbe von allen anhängendem Salmiak ausgewaschen werden kann. Das Waschwasser läuft von den Metallrinden vollkommen klar ab. An der Luft erhitzt verbrennt die Rinde unter starker Feuererscheinung zu weisser Tantalsäure. Von Salpetersäure und selbst von Königswasser wird es fast gar nicht angegriffen, selbst nicht beim Kochen, wie diess auch schon Berzelius bemerkt hat, wohl aber in der Kälte merkwürdig leicht und schnell unter Entbindung von rothen Dämpfen, von einer Mengung von Salpetersäure und von Fluorwasserstoffsäure, wie diess auch schon Berzelius hervorgehoben hat.

Niobchlorid wird durch die Einwirkung des trocknen Ammoniakgases gelb, und erhitzt sich sehr dadurch, unstreitig weil es wegen seiner Unschmelzbarkeit dem Gase eine weit grössere Oberfläche darbietet, als das Tantalchlorid. Die erzeugte Ammoniakverbindung erhitzt, wird sogleich, unter Bildung von Chlorammonium, schwarz durch reducirtes Niob, und die Reduction scheint schon bei einer geringeren Hitze vor sich zu gehen, als die des Tantals. Das reducirte Metall ist pulverförmig und schwarz. Wird es mit Wasser vom anhängenden Salmiak ausgewaschen, so läuft diess klar ab, so lange es noch von diesem Salze aufgelöst enthält, trübt sich aber durch aufgeschlämmtes Metall, wenn das Auswaschen beinahe vollendet ist. Es wird dieses indessen durch einige wenige Tropfen Alkohol verhindert; man kann

ann so lange aussüssen, bis das ablaufende Wasser die salpetersaure ilberoxydauflösung nicht mehr trübt. An der Luft erhitzt verbrennt as Niob unter starker Erglühung zu weisser Niobsäure. Wie das antal wird es nicht von Salpetersäure und von Königswasser auch ein Kochen angegriffen, wohl aber wie dieses schon in der Kälte, nter Entbindung von rothen Dämpfen, von einer Mengung von Salpeersäure und Fluorwasserstoffsäure.

Nimmt man für die Tantalsäure und für die Niobsäure eine gleiche atomistische Zusammensetzung an, so ist das Atomgewicht des Niobs grösser als das des Tantals. (*Pogg. Annal. LXIII. p.* 335—341.)

Ueber afrikanischen Guano, nach Ure, Colquhoun, Davy, Teschemacher u. Francis.

Bekanntlich hat man in der neuern Zeit auf mehrern kleinen Inseln an der Westküste Afrikas zwischen 26 u. 27° S. Br. sehr mächtige Guanoablagerungen entdeckt, welche, da sie in viel kürzerer Zeit erreicht werden, auch der peruanische Ausfuhrzoll wegfällt, diese wichtige Substanz weit billiger nach Europa zu bringen gestatten und bereits auch von vielen Schiffern ausgebeutet werden. Dieser Guano bildet ein feuchtes, chocolatenbraunes, nach Ammoniak riechendes, mit weisslichen Theilen vermengtes, von krystallinischen Theilen freies, aber Pflanzenreste und Fragmente von Federn, Eierschalen u. s. w. enthaltendes Pulver. Wie die neuesten Untersuchungen von Teschemacher u. Francis lehren, ist er, wenn nicht immer, so doch in der Regel, frei von Harnsäure, ist also zersetzenden Einflüssen mehr ausgesetzt gewesen. Er enthält daher auch Humussäure. Seine Wirkung als Dünger wird also, wenn man das Ammoniak nicht fixirt, wahrscheinlich eine anfänglich intensivere, aber rascher vorübergehende sein, als die des peruanischen Guano.

Folgendes sind die von englischen Chemikern mit verschiedenen Arten des Guano angestellten Analysen:

Dr. Ure. — Peruanischer.

Stickstoffhaltige organische Substanz, welche harnsaures Ammoniak enthält und bei langsamer Zersetzung 8—17 p. c. Ammoniak liefern kann	50
Wasser	11
phosphorsaurer Kalk	25
phosphorsaure Ammoniak-Talkerde, phosphorsaures Ammoniak, oxalsaures Ammoniak, enthaltend 4—9 p. c. Ammoniak	13
kieselartige Substanz	1
	100.

Dr. Ure. — Afrikanischer.

Salzige und organische Substanz, welche 10 p. c. Ammoniak enthält	50
Wasser	21,5
phosphorsaurer Kalk und Magnesia, auch Kali	26
Kieselerde	1
schwefelsaures und salzsaures Kali	1,5
	100.

D. J. Davy. — Amerikanischer und afrikanischer.

	Amerik.	Afrik.
Löslich in Wasser; verbrennbare oder flüchtige Stoffe wie oxalsaures Ammoniak, doppeltphosphorsaures, salzsaures Ammoniak nnd thierische Stoffe	41,2	40,2
unverbrennbar, unlöslich; hauptsächlich phosphorsaurer Kalk und Magnesia	29	28,2
unverbrennbar, löslich; salzsaures Natron und kohlensaures und schwefelsaures Kali	2,8	6,4
verbrennbar, wenig löslich; hauptsächlich harnsaures Ammoniak	19	
durch das Trocknen im Dampfbade verjagt; hauptsächlich Wasser und ein wenig kohlensaures Ammoniak	8	25,2
	100	100,

Kein Harnsoff, oder nur sehr wenig; kein oxalsaurer Kalk.

Dr. Ure. — Chilenischer.

Verbrennbare, organische und flüchtige salzige Substanz, welche 2½ p. c. Ammoniak enthielt	22,50
Wasser	24
Kieselerde	0,50
phosphorsaurer Kalk	53
	100.

Dr. Colquhoun. — Chilenischer (von demselben Stücke wie das obere).

Harnsaures Ammoniak, ammoniakalische Salze und zersetzte thierische Substanzen	17,4
phosphorsaure Magnesia und Kalk, oxalsaurer Kalk	48,1
fixe alkalische Salze	10,8
steinige Substanzen	1,4
Feuchtigkeit	22,3.

Digitized by Google

E. F. Teschemacher. — Afrikanischer.

lüchtige ammoniakalische Salze, wie oxalsaures, phosphorsaures und humussaures Ammoniak, und organische thierische Substanzen, welche 5 p. c. Ammoniak enthalten	25
xe alkalische Salze, bestehend aus salzsaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali	11
hosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia	32
Vasser	30
rdige Stoffe	2
	100.

Er enthält 4 p. c. Humussäure.

W. Francis. — Afrikanischer.

Flüchtige Salze, wie oxalsaures Ammoniak, Ammoniumchlorid, kohlensaures Ammoniak und verbrennbare organische Substanz, welche 5,50 p. c. Humussäure, Harnsäure und Extractivstoff und 9,70 Ammoniak enthält	42,59
Wasser	27,13
phosphorsaurer Kalk und phosphorsaaure Magnesia	22,39
in Salpetersäure unlöslicher Rückstand, welcher aus Sand besteht	0,81
alkalische Salze, hauptsächlich phosphorsaure, salzsaure und eine geinge Menge schwefelsaure (hauptsächlich Kali)	7,08
	100,00.

Dr. Urr. — Afrikanischer (von derselben Sendung).

Zersetzbare brennbaree thierische Substanz, welche drei Theile Harnsäure enthält	37,0
Ammoniak, ist hauptsächlich mit Phosphorsäure verbunden, und nur vier Zehntel sind kohlensauer	9,5
erdige phosphorsaure Salze, über	18,5
Kieselerde	0,5
fixe alkalische Salze, grösstentheils Kalisalze	6,0
Wasser oder Feuchtigkeit	28,5.

(*Lond., Edinb. and Dubl. Philos. Mag.* 1844. *Mai u. June.*)

Ueber die Zersetzung des phosphorsauren Kalks durch kohlensaure Alkalien, von Wackenroder.

Auf nassem Wege erhaltner phosphorsaurer Kalk wird durch Kochen mit kohlensaurem Kali oder Natron ziemlich stark zersetzt. Die Knochenerde, welche, wie schon das Verhalten der salpeter-

Digitized by Google

ren Lösung frisch gebrannter Knochen zu salpetersaurem Silber zeig
kein zweibasischer, sondern dreibasischer phosphorsaurer Kalk i
wird auf nassem Wege von kohlensauren Alkalien nicht angegriffe
wohl aber im Glühen — eine für Aschenanalysen nicht unwichtig
Thatsache. Beim Glühen von zwei Theilen reinen, kohlensauren Ka-
lis mit einem Theile Knochenasche sintert das Gemenge entweder zu
zusammen oder kommt bei starkem Feuer in den Fluss. Die geflos-
sene Masse erscheint nach dem Erkalten auf dem Bruch dicht un
blasig, auf der Oberfläche schuppig-krystallinisch, und es scheint fas
als wenn die Masse ein Doppelzalz sei. Aus dem zusammenge-
sinterten Pulver zieht aufgegossenes, kaltes Wasser sogleich ein
grosse Menge dreibasisches phosphorsaures Kali aus; denn in der an-
gesäuerten Flüssigkeit bringt salpetersaures Silberoxydammoniak einen
starken, eigelben Niederschlag hervor. Die geschmolzene Masse
hingegen wird, auch nach dem Zerreiben, von kaltem Wasser nur
erst nach längerer Zeit angegriffen und zerlegt. Heisses Wasser
nimmt aber sogleich viel dreibasisches phosphorsaures Kali daraus
auf. Man könnte glauben, dass in dem phosphorsauren Kalke der
Knochen das Verhältniss zwischen Basis und Säure dasselbe bliebe,
während ein Theil der Phosphorsäure durch Kohlensäure ersetzt werde.
Die blasige Beschaffenheit der geschmolzenen Masse zeigt aber die
Entweichung von Kohlensäure an. Also muss sich der phosphorsaure
Kalk in den Knochen entweder in ein mehr basisches Salz, oder,
wenn dasselbe ursprünglich = 8 Ca O + 3 P O_5 ist, wenigstens in
3 Ca O + P O_5 verwandeln.

Wird die Asche der entsamten Zapfen von *Pinus sylvestris*
(aus einer Föhrensamendarre bei Hannover), welche viel Kali und
ziemlich viel Alaunerde enthält, mit kaltem Wasser übergossen, so
wird selbst bei 24stündiger Einwirkung keine Spur von phosphorsau-
ren Salzen ausgezogen. Beim Kochen des Wassers und selbst nur bei
Erwärmung desselben, entsteht aber eine grosse Menge von dreiba-
schem phosphorsaurem Kali. Dieses kann vielleicht aus dem phos-
phorsauren Eisenoxyd der Asche gebildet sein; es muss aber auch
der phosphorsaure Kalk Antheil daran haben. Auffallend war der
Umstand, dass nach erneuertem schwachem Durchglühen der Asche
zum Behufe einer vollständigen Analyse derselben, nunmehr schon
von kaltem Wasser sehr viel dreibasisches phosphorsaures Kali aus-
gezogen wurde, gerade so wie aus der mit kohlensaurem Kali ge-
glühten Knochenerde. Wird die Asche mit heissem Wasser ihrer lös-
lichen Bestandtheile völlig beraubt, so findet sich ein nicht unbedeu-
tender Theil der Phosphorsäure an Kali gebunden in der Flüssig-
keit. Offenbar darf man aber diesen Antheil der Phosphorsäure nur
als phosphorsauren Kalk, d. h. als Knochenerde unter den Be-
standtheilen dieser kalkreichen Asche aufführen. (*Ann. der Chem.
u. Pharm. LI. p.* 163—168.)

Digitized by Google

Kleinere Mittheilungen.

Viridamentum, von E. Winckler. Bei Darstellung dieses Präparats nach Leykauf (Handwörterb. der Chem.), der eine Bereitung aus einer concentrirten doppelt-chromsauren Kaliauflösung in Wasser unter Zusatz von Weingeist und concentrirter Schwefelsäure, Erhitzen und Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz, zum Gebrauche empfiehlt, ist kein Verhältniss angegeben. Der Verfasser fand folgendes Verfahren sehr zweckmässig: Drei Drachmen doppelt-chromsaures Kali werden in einer Unze Wassers gelöst, die heisse Lösung mit ½ Unze Weingeist vermischt, das Gemisch mit concentrirter Schwefelsäure so lange zersetzt, bis dasselbe eine braune Farbe angenommen hat. Die zur Hälfte eingedampfte und erkaltete Flüssigkeit wird nun mit zwei Unzen destillirten Wassers verdünnt und filtrirt, dem Filtrate zwei Drachmen Weingeist zugegeben, noch mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zersetzt und der Ruhe überlassen. Nach einiger Zeit besitzt die Dinte eine sehr schön grüne Farbe, und bedarf zum Gebrauch einen nur sehr geringen Zusatz arabischen Gummis. (*Originalmittheilung.*)

Unguentum Digitalis purpur. et Ungt. Hyoscyami, von E. Winckler. Um diese Salbe von blattgrüner Farbe zu erhalten, diene wohl nachstehende Methode: Zuerst lässt man die Quantität Fett bei mässig starkem Feuer zergehen, alsdann wird das gröbliche, mit wässrigem Alkohol vorher stark angefeuchtete Digitalis- oder Hyoscyamuspulver zugegeben, ¼ Stunde lang in mässiger Hitze unter beständigem Umrühren mit einem Spatel erhalten und colirt. (*Originalmittheilung.*)

Pariser narkotinhaltiges Morphin. Hoppf erzählt, dass einer seiner Freunde bei Bereitung von essigs. Morphin aus sogenanntem *Morphium purum*, welches aus Paris bezogen war, einen über 25 p. c. betragenden, in verdünnter Essigsäure unlöslichen Rückstand von Narkotin erhalten habe. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. IX. p.* 316.)

Anzeiger.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Das pharmaceutische Institut in Bonn,
ausgerüstet mit allen Hülfsmitteln, um die beste Gelegenheit zur gründlichen theoretischen und praktischen Ausbildung junger Pharmaceuten zu geben, wird vom Unterzeichneten zur Benutzung empfohlen.
Bonn, im Decbr. 1844. **Dr. *Clamor Marquart.***

Ein junger Chemiker,
welcher theoretisch vollkommen gebildet einen praktischen Cours zu seiner Ausbildung in einer chemisch-technischen Fabrik durch einige Jahre zu machen wünscht, kann gegen ein Honorar für Kost und Quartier Aufnahme finden.
Auskunft auf frankirte Briefe ertheilt Herr **J. B. Aupel,** bei Herrn Professor **Dr. Liebig** in **Giessen.**

Digitized by Google

In Commission bei **E. Kaussler** in **Landau** erscheint auch für 1845 und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Jahrbuch
für
praktische Pharmacie
und
verwandte Fächer.

Herausgegeben
von der pfälzischen Gesellschaft für Pharmacie und Technik und deren Grundwissenschaften, und den pharmaceutischen Vereinen in Würtemberg, Baden u. Hessen,
unter Redaction von
Dr. J. C. Herberger und F. L. Winckler.

VIII. Jahrgang in 12 Heften. gr. 8. Pr. 4 Thlr. od. 7 Fl. 12 Kr. rhein.

Diese, die weiteste Verbreituug geniessende Zeitschrift bildet das gemeinsame Organ für die pharmaceutischen Gesellschaften in der Pfalz, Würtemberg, Baden und in Hessen-Darmstadt. Das Bestreben der Redaction, bei Unterstützung durch eine Reihe der tüchtigsten Mitarbeiter, ist dahin gerichtet, in fortlaufenden Originalmittheilungen begründete Resultate wissenschaftlich praktischer Forschungen und durch regelmässige Generalberichte alle wichtigen, in den Kreis der Pharmacie und der angränzenden Fächer gehörigen Erfindungon und Entdeckungen zur Kunde der Leser zu bringen.

Bei **Schmidt u. Grucker** in **Strassburg** ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Grundriss
der
organischen Chemie,
von
Dr. Karl Gerhardt,
Professor der Chemie an der philosophischen Facultät zu Montpellier, corresp. Mitglied der Société Philomatique zu Paris u. s. w.

Aus dem Französischen übersetzt
von
Dr. *Adolph Wurtz.*

Ister Bd. 38 Bogen. gr. 8. geh. Preis 2 Thlr. 10 Ngr.
Der zweite und letze Band erscheint Ostern 1845.

Ueber dieses nach einem ganz neuen Plane ausgeführte Werk hat der berühmte Chemiker Dumas bereits einen sehr vortheilhaften Bericht an die königliche Akademie der Wissenschaften zu Paris abgegeben. Wir empfehlen dieses Buch zur vollen Beachtung, nicht allein den Chemikern vom Fach, die darin eine Menge neuer Ansichten und Thatsachen finden werden, sondern auch Medicinern, Pharmaceuten und allen denen, welche das weite Gebiet der organischen Chemie tiefer ergründen wollen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

(Hierbei ein Verzeichniss pharmaceutischer Werke der **Hirschwald**'schen **Buchhandlung (E. Aber)** in **Berlin**, das den Herren Apothekern zur Durchsicht bestens empfohlen wird.)

Digitized by Google

Register des funfzehnten Jahrganges 1844.

I. Sach-Register.

(Die Ziffern zeigen die Seitenzahlen an.)

Acetum concentratum, Verunreinigungen nach Stöckhardt. 465.
Ackererde: Mulder über die Bildung der — 628. Ueber die Bindung des Stickstoffs durch die — 632.
Aepfelsäure: Zersetzung durch Alkalien n. Rieckher 638. giebt kein basisches Bleisalz. 638.
Aequivalente der einfachen Körper. 1.
Aether: Bouchardat über die Anwendung verdünnten — als Aufbewahrungsmittel. 15.
Aethogen: Balmain's neue Versuche über das — 302.
Aethylsulfocarbonat, Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung nach Schweizer. 620.
Aetzpaste, wiener, in Stangenform n. Filhol. 719.
Agaricus piperatus; Mannitgehalt nach Knop u. Schnedermann. 255.
Alaun: Reinigung von Eisen nach Juch. 159. Löslichkeit des Kali — u. Ammoniak — n. Poggiale. 825.
Alkohol: Beobachtungen Mehrerer über die Entwässerung des — in Blasen. 286.
Allotropie der einfachen Körper n. Berzelius. 241. 261.
Alloxansäure: Darstellung n. Gregory. 248.
Alloxanschweflige Säure: Bildung und Eigenschaften n. Gregory. 248.
Alloxantin: Darstellung n. Gregory. 246.
Allyl: neues Radical im Knoblauchöl n. Wertheim. 836.
Aloëextract: Darstellung n. Münch. 591.
Alphensulfid n. Völckel. 312.
Althäschleim: Analyse. 786. Darstell. u. Eigenschaften n. Schmidt. 808.
Ameisenspiritus: Verfälschung n. Stöckhardt. 472.
Ammoniak: Versuche v. Berzelius über die Bildung des — bei Oxydation des Eisens. 751. —, benzoësaures, Zersetzung in der Hitze n. Fehling. 134. —, bernsteinsaures n. Fehling. 306. —, chlorsaures, Beobachtung einer Explosion desselben von Wonfor. 750. Anal. v. Wächter. 97. —, dialursaures n. Gregory. 247. —, euxanthinsaures. 821. —, fumarsaures. 167. —, kampherschwefels. 422. —, maleinsaures. 179. —, wasserfreies schwefelsaures, neue Versuche über dessen Constitution von H. Rose. 217. —, trithionsaures, Bildung n. H. Rose. 334. —, thionursaures n. Gregory. 247. —, zuckersaures. 276.
Amylmercaptan: Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung nach Krutzsch. 169.
Amyloxyd-Bisulfocarbonat n. Erdmann. 170.

Digitized by Google

Angelikawurzel, Verfälschung mit *rad. Levistici* u. *rad. Imperatoriae*. 69
Anilin, Bildung aus Phensäure und Ammoniak n. Laurent. 142.
Anisodus luridus als Tabakssurrogat n. Walchner. 223.
Anisol: Bildung durch Behandlung des Gaultheriaöls mit Baryt n. Cahours 56. 435. Zersetzung durch Salpetensäure. 435.
Antimon: Bucholz über Reinigung des — von Arsenik n. Liebig's Methode. 910. Trennung von Antimon n. Behrens. 527. n. Jacquelain 569. Analyse der Legirung von Zinn und — 400.
Antimonoxyd: Darstellung aus Schwefelantimon mittels Wasserdampf n. Ruolz. 31. Frederking über Darstellung des — 910. — hydrat. Zusammensetzung n. Schaffner. 915. — bernsteins. n. Fehling 308. — milchs. 394.
Antimonwasserstoffgas: Eigenschaften und Trennung von Arsenikwasserstoff n. Jacquelain. 569.
Apophyllensäure. 325.
Aporetin der Rhabarber. 674.
Aqua amygdalarum amararum: Untersuchung von *Aq. Laurocerasi* v. Weber. 287. Bemerkungen über Darstellung und Stärke von Wackenroder. 357. Darstellung n. Bolle. 366. n. Veling 336. Heusler über Destill. der — aus dem Beindorff'schen Apparate. 206.
Aqua carmelitana: Formel der ächten. 432.
Aqua laurocerasi: Unterscheidung von *Aq. amygdal. am.* 287. Erfahrungen über Darstellung und Stärke der —, von Hänle. 147. Trautwein 148. Buchner sen. 149. Wackenroder. 360.
Aqua Melissae, Darstellung n. Bucholz. 895.
Aqua Rubi Idaei, Darstellung n. Bucholz. 895.
Aqua Rutae, Darstellung n. Bucholz. 895.
Aqua Sinapeos, Darstellung n. Heusler. 303.
Arbol de Cera. 267.
Argensulfid von Völckel. 314.
Argentan: Taubert u. Wackenroder über das Verhalten des — zu Aepfelsäure u. Essigsäure. 47.
Arnicablumen: Versmann über die Grünfärbung mit Magnesia und den Strychningehalt der — 799.
Arsenik: Allotropie n. Berzelius. 244. Christison über die Nachweisung des — durch Kupfer n. Reinsch. 14. Eisenfeile als Reagens auf — n. Baumann. 287. Trennung von Antimon n. Behrens. 527. Fresenius und von Babo über Nachweisung des Arseniks in gerichtlicher Beziehung: Kritik der frühern Methoden. 530. Neue Methode der Ver. 535. 545. Jacquelain über Nachweisung des — und die Eigenschaften des — wasserstoffgases. 569. Pettenkofer über Nachweisung des — 559. Schlossberger und Fresenius über einige angebliche Wasserstoffverbindungen, die bei Bestimmung des Arsens von Einfluss sind. 297.
Arsenige Säure, Verhalten zu Jod n. Salmi. 157.
Arseniksäure: Baumann über Doppelsalze von arseniks. Ammoniak mit Baryt 239, Strontian 239 und Kalk 271.
Arzneimittel, indische, n. O'Shaugnessy. 365.
Asaron: Schmidt über Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung des — 855.
Asche: Fresenius und Will über die Analyse von Pflanzenaschen. 753. Analysen von Tabaksaschen. 773. Samenaschen. 775. Stroh-, Rinden-, Holz- u. s. w. 780.
Ascitesflüssigkeit: Untersuchung einer — von Filhol. 623.
Asclepias syriaca: Untersuchung des Milchsaftes n. Schultz. 302.
Asperula odorata, enthält Coumarin n. Kosmann. 432. 687.
Assamar: Darstellung und Eigenschaften nach v. Reichenbach. 132.
Athamantin: Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung und Zersetzungsproducte n. Winckler u. Schnedermann. 689.
Athmungsapparat bei chemischen Arbeiten von Grote. 410.
Atomgewichte der einfachen Körper. 1.

Digitized by Google

Augensalbe, französische. 702.
Azadirachta indica, indisches Arzneimittel. 365.

Badeschwamm: Analyse der Substanz des — von Croockewit. 59.
Baldriansäure: Muspratt über die angebliche Bildung der — aus Indigo. 902. Anwendung des Zinksalzes n. Devay. 703. Darstellung des Zinksalzes n. Barbet Lartigue. 878.
Barwood: Preisser über den Farbstoff des —, ist = Santalin. 389.
Baryt: bernsteins. n. Fehling. 306. —, butters. 291. 517. —, capronsaurer. 292. —, capryls. 293. —, caprins. 293. —, chlors. 98. —, chols. 712. —, choloidins. 709. —, fumars. 163. —, holzschwefels. 867. —, jods. 228 —, kampherschwefels. 422. —, maleins. 180. —, mannitschwefels. 443. 616. —, usnins. 94. vaccins. 294. —, zuckers. 277.
Bebeerurinde: Maclagan über die — und ihre Hauptbestandtheile. 69. Beberrin. 71. Sipeerin. 72. Bebeerinsäure. 72.
Behen rouge. 541.
Belugenstein: Analyse eines — von Wöhler. 687.
Benzoë: Kopp über die Harze der — und die Producte ihrer trocknen Destillation u. Oxydation. 4.
Benzoësäure: Darstellung n. Wöhler. 254, n. Stenhouse. 735. Angebliche — der Inula n. Groneweg. 382. Zersetzung der Dämpfe durch Bimsstein. 397. Verwandlung im Hippursäure im Organismus n. Garrod. 415. Zerzetzung des Ammoniaksalzes in der Hitze n. Fehling. 135.
Benzonitril, Zersetzungsproduct des benzoës. Ammoniaks in der Hitze nach Fehling. 135.
Benzoresinsäure von Kopp. 5.
Benzoylazotid, Zersetzung in der Hitze n. Laurent. 335.
Benzoylverbindungen, neue, von Laurent. 334.
Benzoylwasserstoff: Zersetzung der Dämpfe durch Bimsstein. 397. Verbindung mit Blausäure v. Völckel. 591.
Berberis lycium, indisches Arzneimittel. 365.
Bernstein: Döpping über die Oxydation des — durch Salpetersäure. 543.
Bernsteinäther, Zersetzung durch Chlor nach Cahours. 413. Fehling über den — und seine Zersetzung durch Ammoniak. 327.
Bernsteinsäure: Verfälscht mit *Cremor tartari* n. Nestler. 528; meist nicht frei von erdigen Theilen nach Stöckhardt. 466. Ueber — aus dem Wermuth n. Zwenger. 58. — aus der *Lactuca virosa* n. Köhnke. 665. Fehling über die Salze der — 305. Aetherarten, Succinamid und Bisuccinamid. 328. Constitution der Säure. 330.
Betula alba: Analyse der Rinde von Stähelin u. Hofstetter. 815.
Betula lenta: Procter über das ätherische Oel der — und das Gaultherin. 473.
Beutelmaschine für Apotheker von Gressler. 781.
Bezoar: Lipowitz über die Säure im orientalischen — 22. Analyse eines — von Baumann. 383.
Binitrobenzid: Producte der Zersetzung mit Schwefelammonium nach Zinin. 581.
Birkenrinde, Analyse von Stähelin u. Hofstetter. 815.
Bisuccinamid, Analyse von Fehling. 329.
Bittermandelöl s. Benzoylwasserstoff.
Bittermandelwasser s. *Aqua amygdal. amar.*
Bixin: Preisser über das — und Bixein aus dem Orleans. 392.
Blausäure: Versuche von Thaulow über die Darstellung der — aus Blutlaugensalz und Schwefelsäure. 257. 259. Scholvin über Bildung der — bei Entwicklung salpetriger Säure aus Zucker. 697.
Bleiessig: Buchner sen. u. Trautwein über Darstellung des — 122.
Bleioxyd: Darstellung des krystallis. — von Behrens. 511. Zusammens. des Hydrats v. Schaffner. 914. Einwirkung des Jods auf — nach Jammes. 128. —, basisch äpfelsaures, existirt nicht nach Rieck-

Digitized by Google

her. 638. —, bernsteins. neutr. u. bas. n. Fehling. 308. —, butters. 517. —, chlors. 101. —, chols. 712. —, essigsaures, Zersetzung durch Schwefel n. Freundt. 918. Anwendung gegen Mutterwiler. 239. —, fumars. 163. —, gallens. 75. —, holzschwefels. 866. —, kampherschwefels. 423. —, maleins. 200. —, mannitschwefels. 617. —, ölsaures. 871. —, pyroguajaks. 31. —, zuckers. 294.

Bleiweiss, oft mit schwefels. Blei und Schwerspath verunreinigt n. Stöckhardt. 466.

Blut: Analytische Untersuchung über das — verschiedener Thiere, aus verschiedenen Gefässen und in verschiedenen Krankheiten v. Scharlau. S. Gay-Lussac über die Gase des — 715. Blutwasser eines Pferdes nach Nasse. 27.

Blutegel: Köhnke über Wiederbenutzung der — 41. Neue Art n. Wahlberg. 127.

Blutlaugensalz s. Cyaneisenkalium.

Boletsäure aus den Trüffeln n. Riegel. 20.

Boli strumales von Righini. 336.

Borax: Anwendung beim Brotbacken und Nachweisung im Brote nach Duvillé. 463. Löslichkeit nach Poggiale. 825. Darstellung n. Köhnke. 907.

Boraxsäure: Bemerkungen über die alkalische Reaction der — und ihrer Salze von Herzog. 28, von Zachau. 655.

Borstickstoff: Balmain's neue Versuche über den — 302.

Brasilin: Untersuchung von Preisser über das — u. Brasilein. 386.

Brechweinstein: Verhalten zu Jod n. Salmi. 157. Darstellung im feinzertheilten Zustande n. Weise. 206.

Brenzgallussäure als Haarfärbemittel n. Wimmer. 303.

Brom: Aequivalent nach Marignac. 797.

Bromspiroyl: Heerlein über das — und sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff. 598.

Brot, geröstetes, enthält Assamar n. Reichenbach. 132.

Bryoniae radix, Analyse von Schwertfeger. 190.

Buntot-copen, neuholländische Drogue. 482.

Butter: Lorch über die flüchtigen Säuren der — 289. Zugutemachung ranziger — n. Köhnke. 894.

Buttersäure: Pelouze und Gélis über die Bildung der — aus Zucker. 513. Darstellung und Analyse. 515. Verhalten zu Chlor u. Jod; Salze. 516. Aether- u. Glycerinverbindung. 517. Bildung der — aus Fibrin n. Wurtz. 495. Durch Gährung von Kartoffelkleien n. Scharling. 543. Bei Gährung der Gurken und des Sauerkrauts n. Marchand. 670. Analyse v. Lerch. 291. Buttersäureäther: Darstellung n. Wöhler. 415. Analyse von Pelouze u. Gélis. 517. Analyse von Lerch. 291.

Cachalagua, mexikanische Drogue. 383.

Cadmium: Haloiddoppelsalze n. Croft 106. Verhalten zu schwefliger S. n. Fordos u. Gélis. 372.

Cadmiumoxyd: Zusammensetzung des Hydrats n. Schaffner. 914. —, chlorsaures. 103. —, chromsaures; Zersetzung durch Ammoniak n. Malaguti u. Sarzeau. 452. 454. —, milchsaures n. Lepage. 394. —, zuckersaures. 294.

Cajeputöl: Das grüne kupferhaltige n. Stöckhardt. 469.

Calcium: Neue Versuche von Erdmann u. Marchand über das Aequivalent des — 300.

Californin, Bitterstoff der *China california* u. Winckler. 122.

Calomel: Reduction durch Jalappenpulver nach Schacht. 63. — durch Salmiak gefällt ist ammoniakfrei. 110. Verhalten zu Jod n. Salmi. 157. Englischer Dampf — Apparat n. Calvert. 478. Einwirkung alkalischer Chlorüre auf — n. Larocque. 511. Zersetzung durch alkalische Jodüre n. Labouré. 374. Zersetzung durch Salpetersäure n. Schlesinger. 795.

Digitized by Google

Calophyllumharz, krystallis., n. Lewy. 268.
Calotropis gigantea; indisches Arzneimittel. 366.
Camwood; Preisser über den Farbstoff des — 389.
Caprinsäure: Unters. v. Lerch. 293.
Capronsäure, Untersuchung v. Lerch. 292. Aether 292.
Caprylsäure, Untersuchung von Lerch. 292.
Carajuru, rother Farbstoff aus Peru, n. Virey. 398.
Carapaöl; Clarke über das — 319.
Cardamom: Pereira über die Mutterpflanzen des — 110. Vergl. auch 172.
Carmin: Preisser über das — u. Carmein. 390.
Carnauba. 223.
Carthamin: Darstellung, Eigensch. und Zusammensetzung des — u. Carthameins n. Preiser. 388.
Caryophyllatae radix; anayltische Versuche damit von Krüger und Buchner sen. 817.
Cascara de lingue und *Cascara de pingue*, mexicanische Droguen n. Bley. 331.
Castoreum: Der Geruch gleicht dem der Carbolsäure, 416.
Cathartin: Versuche von Heerlein über das — 110.
Causticum viennense in Stangenform n. Filhol. 719.
Cayettma, neuholländ. Drogue. 481.
Cedrenöl: Walter über krystall. und flüssiges — (Cedren). 5.
Cellulose: Payen und Fromberg über Natur und Zusammensetzung der — 490
Cerat opiacé und *laudanisé* nach Gobley. 430.
Chamillenöl, Analyse von Bornträger. 254.
Charta vesicatoria von Heusler. 303.
China california, Abstammung und chemische Constitution n. Winckler. 121.
China flava, Analyse der Rindensubstanz, von Stähelin und Hofstetter. 814.
China Pitoya, Alkaloidgehalt nach Muratori. 126.
Chinaalkaloid, neues?, nach Winckler. 831.
Chinapulver, mit Weidenrinde verfälscht. 207.
Chinasäure: Produkte der trocknen Destillation n. Wöhler. 609.
Chinawurzel: Reinsch über zwei eigenthümliche Substanzen der — 671 888.
Chinin, schwefelsaures, ältere Vorräthe oft salicinhaltig. 466.
Chinon, Unters. v. Wöhler über das — 610. Verwandlung in Hydrochinon. 612. Chlorhydrochinon, 612. Sulfhydrochinon. 613.
Chitin: Lassaigne und Payen über Darstellung, Eigensch. und Stickstoffgehalt des — 109.
Chlor: Aequivalent nach Marignac. 751. Veränderung durchs Licht nach Draper. 799.
Chlorbaryum, enthält oft schwefels. Kali n. Stöckhardt. 466.
Chlorblei: Krystallisationserscheinung bei Bildung des — n. Böttger. 128.
Chlordracyl. 156.
Chloressigäther: Leblanc über die Einwirkung des Chlors auf — 427.
Chloressigsäure, Rückbildung der Essigsäure n. Melsens. 399.
Chlorformylunterschwefelsäure. 525.
Chlorhydrochinon. 612.
Chlorkohlenstoffverbindungen, neue v. Kobbe: schwefligsaures Kohlenchlorid und Kohlensuperchlorid. 524. Chlorkohlenunterschwefelsäure. 525. Chlorformylunterschwefelsäure. 525. Chlorkohlenoxalsäure. 525.
Chlormetalle: Schlesinger über die Einwirkung der Salpetersäure auf — 798.
Chlornaphthalasunterschwefelsäure von Zinin. 582.
Chlornatrium: Wittstein und Trautwein über die Zersetzung des — durch Schwefelsäure. 126. Löslichkeit nach Poggiale. 827.
Chlorophyll: Preisser über das — 393.

Digitized by Google

Chlorsäure: Wächter's Unters. über die Salze der — 97, Fordos und Gélis über die Einwirkung der — auf wasserzersetzende Metalle. 376.
Chlorsilber, Ricker über die Reduction des — nach Gregory. 671.
Chlorstickstoff: Bildung von — bei Darstellung von Chlorzinn n. Dubereiner. 63.
Chlorstickstoffsäure, angebliche, im Königswasser, n. Baudrimont 81.
Chlorsulfochinon; braunes u. rothes, von Wöhler. 615.
Chlorwasser: Buchner sen. über Darstellung des — 113. Prüfung. 11. Darstellung n. Keller. 270.
Chlorzirkonium: Hermann über das — und seine Verbindungen zu Zinkonoxyd. 197.
Chocolaten, medicinische, von Boutigny. 31.
Choloidinsäure: Darstellung, Eigensch. und Zusammens. nach Theyer und Schlosser. 709.
Cholsäure; Darstellung, Eigensch. und Zusammens. nach Theyer und Schlosser. 710.
Chrom: Allotropie nach Berzelius. 244.
Chromhyperoxyd: Bildung und Eigensch. n. Krüger. 222.
Chromoxyd: Darstellung in Form zusammengerollter Theeblättchen aus Böttger. 119. — Hydrat, Zusammens. n. Schaffner. 913. bernsteinsaures — 308. Krüger über das Erglühen des — 334. —, chromsaures — 336. —, oxalsaures 000; Berlin über die Doppelsalze des — 743; — schwefelsaures, Farbenveränderungen nach Krüger. 221.
Chromsäure: Darstellung in schönen Nadeln nach Böttger. 119; Einwirkung des Ammoniaks auf die Salze der — nach Malaguti und Sarzeau. 449.
Chrysanthemum leucanthemum als Flohmittel. 879.
Chrysophansäure: Ueber die Darstellung, Eigensch. und Zusammens. der — v. Rochleder u. Heldt. 52. — aus der Rhabarber. 676.
Cinchovatin nach Winckler = Cusconin. 126.
Citronensaft, Aufbewahrung nach Zachau. 639.
Cnicin von Nativelle. 560.
Cocculus cordifolius, indisches Arzneimittel. 365.
Cocusnussschalen, analytische Unters. v. Baumhauer. 601.
Colophonium, Blaufärbung durch Aloësäure n. Barreswil. 510.
Columbo; Müller über Verfälschung der — 590.
Condaminea utilis; Goudot über das Harz der — 267.
Conii maculati herba, vermengt mit Chaerophyllumarten. 467.
Convallaria multiflora: krystallin. Substanz aus — v. Walz. 238.
Copaivabalsam: über eine neue Sorte — von Stöckhardt. 466. von E. Simon. 624.
Coptis tecta, indisches Arzneimittel. 365.
Cortex Esenbeckiae febrifugae; Bitterstoff daraus n. Winckler, 88.
Cortex Matias n. Ure, Mackay u. Guibourt. 319.
Costus arabicus, Mutterpflanze nach Falconer. 863.
Cotarnin n. Wöhler. 325; Zusammensetzung und salzs. Salz nach Blyth. 586. — platinchlorid. 585.
Coumarin, Vorkommen in der *Asperula odorata* n. Kosmann. 432. 687.
Crotonöl; Darstellung nach Stümcke. 639.
Cyaneisenkalium: Fownes über die Zersetzung des — durch Schwefels. 57. Thaulow über denselben Gegenstand mit Bezug auf Darstellung der Blausäure. 257. 279. Ueber Anwendung des — als Reagens v. Levol. 479.
Cyaneisensilber. 526.
Cyankupferbaryum. 477. — kalium. 477. — natrium. 478.
Cyanoxydhydrat = Oxamid n. Völckel. 509.
Cyanoxysulfid; Analyse der Bleiverbindung v. Völckel. 687.
Cyanplatinkalium. 477.
Cyanquecksilberkalium. 478.

Digitized by Google

Cyansilber: Darstellung nach Glassford u. Napier. 526. — kalium. 526. n. Meillet. 478.

Darmconcretionen: Bemerkungen von Taylor über sogenannte — 444.
Dialursäure: Darstellung und Eigensch. des Ammoniaksalzes n. Gregory. 247.
Digitalis purpurea, Blätter zuweilen unbehaart n. Stöckhardt. 467; geleugnet von Holl. 654. Wirksame Bestandtheile n. Bonjean. 528.
Diosmin in Krystallen aus Buccoblättertinctur n. Landerer. 560.
Dipterocarpus laevis, das Oel ein indisches Arzneimittel. 365.
Drachenblut, trockne Destillationsproducte nach Glenard und Boudault. 155.
Dracyl, Oel durch Destillation des Drachenblutes nach Glenard und Boudault. 155.
Dünger: Kuhlmann und Schattenmann über die Wirkung der Ammoniaksalze und salpeters. Salze als — 182.
Dyslysin: Darstellung und Analyse nach Theyer u. Schlosser. 710.

Eau de Bergamote von Giseke. 39.
Eichenholz, entwickelt Essigsäure nach Döbereiner. 879.
Eier; Baudrimont und M. St. Ange über die Veränderungen der — beim Brühen. 138.
Eisen: Versuche über das Aequiv. von Stromeyer und Wackenroder. 46. Desgleichen von Svanberg, Norlin, Berzelius, Erdmann u. Marchand. 699. Verhalten zu schwefliger Säure n. Fordos u. Gélis. 372. Desgl. nach Koene. 772.
Eisenalaun, Darstellung nach Bolley. 95.
Eisenchlorid· Reduction durch Aether n. Jonas. 367. Verhalten zu unterschwefeligs. Natron n. Fordos u. Gélis. 381. Darstellung wasserhaltigen, krystallis. — n. Gobley. 397. Auflösende Wirkung des — auf Metalle, besonders Kupfer n. Napier. 520. Wittstein über neutrales und basisches — 851.
Eisenjodür, Darstellung in fester Form n. Mialhe. 15.
Eisenoxyd: Ueber ein muthmaasslich blaues — von Barreswil 87. — Hydrat: Zusammensetzung nach Schaffner. 914. Darstellung nach Trautwein. 124. Das officinelle oft oxydulhaltig. 467. —, milchsaures, n. Wittstein. 504. —, komensaures, n. Stenhouse. 131. 767; —, maleins. 199. —, pyromekons. n. Stennhouse. 130. —, ⅓s schwefels, n. Anthon. 159. —, schwefelsaures, auflösende Wirkung auf Metall n. Napier. 520. —, zuckers. 278. —, bernsteins. n. Fehling. 308. — fumars. 168.
Eisenoxyd-oxydul nach der *Ph. bor.* u. *sax.* ist kohlenhaltig. 467. —, milchs. n. Wittstein. 504. —, schwefelsaures n. Abich. 105, n. Poumarède. 575; —, weinsaures n. Semmola. 750.
Eisenoxydul, chlorsaures. 99. —, kohlensaures: Darstellung nach Arcularius. 108, Zusammens. n. Wittstein. 799. —, milchsaures n. Wittstein. 504. Darstellung n. Wöhler. 78. n. Brunner. 173. n. Heidlen. 671. —, schwefelsaures, Oxydation in der Kälte durch chlorsaures Kali n. Barreswil. 542. —, weinsaures, Darstellung n. Bolle. 367. —, zuckersaures. 278.
Eisenpulver, käufliches, enthält viel Hammerschlag. 467.
Eisensäure, Beobachtung von Jonas über Bildung der — 368.
Eisenwasserstoff, Versuche von Schlossberger u. Fresenius über die Existenz eines — 897.
Eiweiss, John über das — der Taubeneier 350. Wurtz über reines lösliches — 495.
Elaiometer von Gobley, Anwendung auf Mandelöl und *Olea cocta.* 159.
Elfenbein, vegetabilisches; Untersuchung über Natur u. Zusammensetzung von Connell 220, v. Schultz. 348, v. Baumhauer. 540.
Elixir ad longam vitam: Vergleichung mit Kiesow's Lebensessenz. 841.

Digitized by Google

Emplastrum litharg. simpl, Bemerkungen über Darstellung von Zach. 639.
Entomaderm v. Lassaigne. 109.
Epilobium angustifolium, Analyse der Wurzel v. Reinsch. 271.
Erythroretin der Rhabarber. 675.
Eschscholtzia californica, Untersuchung von Wurzel und Kraut v. Walz. 572.
Espénille. 398.
Esrar. 255.
Essen von Laurent, 335.
Essentia longae vitae Kiesowii, ächte und Nachahmungen, nach Bu ner sen. 838.
Essig: Pettenkofer über die Methode von Artus zu Prüfung des — P. Nachweisung der Schwefelsäure im — n. Garnier. 480. Befreiung v. Eisen n. Hänle. 671.
Essigäther: Producte der Behandlung des — mit Chlor nach Leblanc 89. 424.
Essigsäure: Darstellung der — als Nebenproduct von Freund. 46. D. stellung reiner — n. Anthon. 159 Bildung von — in Eichenholz. Bildung bei Einwirkung von Kali auf Indig 902. Leblanc über die Einwirkung des Chlors auf — 427.
Essigschwefelsäure: Darstellung, Eigensch., Zusammens. und Salze Melsens. 454. Essigschwefelweinsäure. 456.
Euphorbia: Stickel über Farbstoff u. Harze der *E. esula* und *Cyparissias*. 910.
Euxanthinsäure aus dem Purree n. Erdmann und Stenhouse. Salze. 821. Exaenthon. 824.
Extracte, narkotische, Bemerkungen über Darstellung v. Schneider. Müller. 367, Scheidemandel. 506. spirituöse, Darstellung n. Burin. 522. veränderliche Beschaffenheit. 466.
Extractionsapparat v. Reinsch. 190.
Extractum antiphthisicum. 655.
Extractum Cantharidum aceticum. 335.
Extractum Chinae flavae v. Battley. 318.
Extractum Chinae frigide paratum, Darstellung n. Horn u. Stöcke. 655.
Extractum Hyoscyami, Versuche über die Bereitung von Scheidemandel. 905.
Extractum Taraxaci, vergleichende Versuche über die Ausbeute v. Bl 351.

Fäulniss, Versuche von Helmholtz über das Wesen der — 861.
Famutilung, neuholländische Drogue. 483.
Farbstoffe: Unters. v. Preisser über Pflanzen — 385.
Feigen, scharfer Stoff der unreifen — n. Landerer. 558.
Fett: Versuche v. Persoz über die Bildung des — an Gänsen. 248.
Fibrin: Giebt Buttersäure beim Faulen n. Wurtz. 495.
Ficus panifica. 895.
Firniss zum Ueberschreiben der Standgefässe von Heusler. 686.
Fischgräten, Analyse der Asche v. Levi. 783.
Flachs: Kane über die chemische Constitution des — u. seine Veränderungen beim Rösten. 218. Analyse des — v. Baumhauer. 604.
Flechten: Analytische Untersuchungen über einheimische — von Rochleder u. Heldt. 49. *Evernia prunastri* (Lecanorin u. Pseudoerythrin). *Lichen rangiferinus*. 51. *Usnea barbata* (Usnin). 51. *Ramalina calicaris* 51. *Lichen parietinus* (Chrysophansäure). 51. Flechtenscelett. 52.
Flechtenausschlag; Unters. eines Geheimmittels dagegen v. Bolley. 51
Fleisch, Analyse von mumificirtem — v. Girardin u. Preisser. 477.
Flohsamenschleim: Analyse 786. Eigenschaften u. Schmidt. 806.
Flores liquiritiae. 47.

Digitized by Google

Fumarsäure: Rieckher über Darstellung, Eigensch. u. Constitution der — und ihrer Salze. 161.
Fungin der Trüffeln n. Riegel. 20.
Fustin, Farbstoff des Fustikholzes n. Preisser. 393.

Gährung: Versuche von Helmholtz über das Wesen der — 361. Versuche von Brendecke über die Vermittlung der — durch Ammoniaksalze: weinige — 881. Milchsäure — 884.
Gänse: Versuche von Persoz über das Fettwerden der — 248.
Galaktoskop: über das — v. Donné. 136.
Galanga: Vogel jun. über die Bestandtheile der —, besonders das äther. Oel. 158.
Galläpfel: Analyse der — v. Guibourt. 383. Ueber die — von *Terebinthus* und *Pistacia*, v. Guibourt. 409.
Galläpfelaufguss: Darstellung des wässrigen — n. Pettenkofer. 303.
Galle: Scharlau über die — in verschiedenen Krankheiten. 12. Theyer u. Schlosser über die Produkte der Zersetzung der Galle durch Oxalsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Kali. 708. Platner über die Farbenveränderungen der — 816. Darstellung krystallisirter — nach Platner. 827.
Gallensäure: Theyer u. Schlosser über Darstellung, Eigensch. und Zusammens. der — und ihrer Salze. 73.
Gallertkapseln: Abänderung der Vorschrift von Vée v. Mialhe. 16.
Gallussäure; Darstellung aus Tinte nach Kent. 415.
Gaultheriaöl: Produkte der Behandlung mit Ammoniak und Baryt. 55. Ausführliche Untersuchungen über das — v. Cahours. 433. Entstehung aus Gaultherin. 473.
Gaultherin in der *Betula lenta* nach Procter und Bildung des Gaultheriaöles daraus 473.
Gaultherinsäure. 474.
Gerbstoff: Heumann über die Metamorphose des Apfelbaum — 222. Dominé über Darstellung des — mittels Aether. 378. Müller über quantitative Bestimmung des — und den Gehalt mehrerer Rinden in — 651.
Getränke, kohlensaure, Apparat zur Erzeugung von Tyler. 553. Apparat v. Knight. 255.
Geumbitter aus der Nelkenwurzel n. Buchner sen. 818.
Gewicht, specifisches; Instrument von Ham zu Bestimmung des — von Flüssigkeiten. 412. Albrecht über Bestimmung des — mittels hydrostatischer Cylinderchen. 551.
Gifte: Versuche von Bouchardat über die Wirkung verschiedener — auf Pflanzen und Thiere. 204.
Giorgiolinasamen, Ursprung n. Ostermaier. 111.
Globuli martiales, Darstellung n. Münch. 591.
Gold: Reindarstellung durch Reduktion mittels Antimonchlorür n. Levol. 154. Figuier über die Oxyde des Goldes und den Goldpurpur. 721.
Goldchlorid: Verhalten zu unterschwefligs. Natron n. Fordos und Gélis. 382.
Goldchlorürnatrium, weisses, n. Meillet. 463.
Goldcyanür: Jewreinoff über — und — kalium. 250. Darstellung des — nach Carty. 526.
Goldoxyd 724. Goldoxydul. 721.
Goldpurpur, Zusammensetzung n. Figuier. 723.
Goldschwefel: Zersetzung im Lichte. 287.
Graisse benzinée und *populinée* von Deschamps. 377.
Granatwurzelrinde: Verfälschungen nach Rigout-Verdet. 462. Punicin daraus nach Righini. 462.
Grasöl, ostindisches, Analyse von Stenhouse. 607.
Guajakharz: Trockne Destillationsprodukte nach Deville. 95, n. Sobrero. 29. Verfälschung mit Benzoëharz n. Riegel. 173.

Digitized by Google

Guajaktinktur; Unters. von Schacht und Müller über die Ursache der Blaufärbung der — durch manche Substanzen. 33.
Guano: Analyse eines braungelben — v. Oellacher. 171. Analyse eines peruanischen — von Girardin u. Bidard. 479. Analysen von afrikanischem von Ure, Colquhoun, Davy, Teschemacher und Francis. 923. Vogel j. über die Einwirkung des — auf die Vegetatation. 11. Xanthicoxyd im — nach Unger. 656. 846.
Gummi arabicum, Verfälschung mit Kirschgummi n. Ricker. 255.
Gummiarten, neuholländische, von Acacia, Santalum, Hakea u. Loranthus n. Preiss u. Martiny. 485.
Gummiharze: Lamothe über die Reinigung der — 703.
Gyps, Löslichkeit n. Poggiale. 445. 827. n. Lassaigne. 511.

Haarfärbemittel von Wimmer. 175. 303.
Haaröl v. Giseke. 41.
Haarpomade gegen das Ausfallen von Steege. 622.
Hadschy: Landerer über das — der Türken. 125.
Hämatin: Darstellung und Zusammensetzung des eisenfreien — nach Mulder u. v. Goudoever. 593.
Hämorrhoidalsalbe v. Debergue. 719.
Hampapug-balang, neuholländ. Drogue 482.
Hanf: Kane über die chemische Constitution des — und seine Veränderung beim Rösten. 218.
Harn: Aldridge über Eisen im — 318. Liebig üb. Hippurs. u. Essigs. im menschlichen — 350. Beobachtung eines dunkelvioletten — von Velsen. 431. Beobachtung eines blauen — von Du Ménil. 640. Liebig über die Constitution des — der Menschen und Fleischfresser. 657. 679. Neue Säure im — nach Heintz. 683. Nachweisung des Zuckers im — nach Capezzuoli, 703. Darstellung der Hippursäure aus dem — 879. Kohlens. u. oxsals. Kalk im — eines Pferdes n. Bird. 879.
Harnsäure: Versuche von Gregory über die Zersetzungsprodukte der — 246.
Hautsubstanz der Pflanzen; analysische Untersuchung von Baumhauer. 603.
Hefe: Darstellung trockner — n. Heusler. 687. Versuche über die Natur der — von Schlossberger. 849. Desgl. von Mulder. 891.
Heftpflaster, englisches, nach D'edé. 444.
Hellenin aus *rad Inulae*, Darstellung n. Rich. 142.
Hemipinsäure; Bildung aus Narcotin nach Wöhler. 324. Analyse von Blyth. 586.
Herbal embrocation gegen Keuchhusten v. Roche. 656.
Himbeerwasser: Bucholz über die Bereitung des — 895.
Hippophaë rhamnoides: Analyse der Früchte von Santagata. 21.
Hippursäure: Darstellung aus Menschenharn n. Liebig. 350, desgl. nach einem Ungenannten. 879.
Hispanille. 398.
Höllenstein: Formen zur Bildung der — stangen. 191. Verunreinigungen des — nach Wackenroder. 639.
Hollundersaft, Verfälschung nach Stöckhardt. 472.
Holz: Chevandier über Zusammensetzung und Ertrag des — verschiedener Bäume. 264.
Holzfaser: Blondeau de Carolles über die Zusammensetzung der reinen — 865. vergl. Cellulose.
Holzschwefelsäure: Blondeau de Carolles über die —, ihre Salze und ihre Modifikationen. 866.
Honig, Reinigung nach Münch. 591.
Huile de Chalef. 527.
Humopinsäure: Bildung aus Narcotin n. Wöhler. 325.
Hydrate: Schlosser über die Zusammensetzung vieler — 913.
Hydrobenzamid; Zersetzung in der Hitze nach Laurent. 335.

Digitized by Google

Hydrochinon: Wöhler über grünes und weisses — 610.
Hydrorrhodeoretin, Harz aus der Jalappe n. Kayser. 792.

Jalappenharz: Nachweisung der Verfälschung mit Guajakharz n. Gobley. 510. Verfälschungen nach Stöckhardt. 472. Kayser über die beiden Arten des — u. der Zusammensetzung. 790. Rhodeoretin. 791. Hydrorhodeoretin. 792. Rhodeoretinol. 795. Pararhodeoretin. 795.
Jalappenpulver, verfälschtes, n. Herberger. 207.
Jaune indien s. Purree.
Idrialin; Constitution nach Bödeker. 845.
Idryl, Radikal des Idrialins, Darstellung und Zusammensetzung nach Bödeker. 847.
Imperatoriae rad., Vermengung mit *rad. Helleb. albi* n. Klönne. 416.
Indian yellow s. Purree.
Indig, giebt mit Kali keine Baldriansäure. 902. Darstellung aus *Polygonum tinctorium* n. Gaudry. 399.
Indigsäureäther n. Cahours. 458.
Indigsäure-Holzäther, Bildung aus Gaultheriaöl n. Cahours. 438.
Injectionsmasse, neue v. Lenoir u. Barreswil. 510.
Inulin: Darstellung des — n. Köhnke. 894.
Jod: Aequiv. nach Marignac. 797. Nachweisung in Seegewächsen n. Dupasquier. 494. — gehalt der Thermalconferven n. Henry. 495. Verhalten des — zu Calomel, arseniger S., Brechweinstein und schwefliger Säure n. Salmi. 156. Verhalten zu destillirten Wässern n. Gruner. 186.
Jodäthyl: Zersetzung in der Hitze n. Kopp. 492.
Jodaldehyd: Bildung bei Erhitzung des Jodäthyls mit Alkalien. 493.
Jodammonium; Darstellung nach Labouré. 374. nach Herzog. 895.
Jodbaryum, Darstellung n. Labouré. 374.
Jodblei: Ueber Bildung blauen — v. Durand. 127. v. Jammes. 128. Verhalten zu Salzsäure u. zu Ammoniak n. Labouré. 373.
Jodelayl: Bildung aus Jodäthyl in der Hitze. 493.
Jodkalium, meist nicht frei von jods. u. kohlens. Kali. 469. in Octaedern krystall. n. Bouchardat. 527. Frederking über Darstellung des — 909.
Jodkaliumsalbe: Kallhofert über das Gelbwerden der — 893.
Jodmetalle: Zersetzung der — durch Jod, Salzsäure, Schwefelsäure nach Labouré. 373. Zersetzung durch Salpetersäure n. Schlesinger. 798.
Jodoform; neue Bildungsweise n. Bouchardat. 527.
Jodsäure: Darstellung, Eigensch. und Zusammens. der —, ihre Hydrate und Salze n. Millon, 225. Wassergehalt der — nach Rammelsberg. 592. Darstellung n. Grosourdy. 752.
Jodschwefelsäure n. Playfair. 79.
Jodsilber; Verhalten zu Salpetersäure n. Schlesinger. 798.
Jodtinctur: Zersetzung beim Stehen und Prüfung n. Herzog. 911.
Ipecacuanhasalbe v. Hannay. 432.
Iridium: Allotropie n. Berzelius. 261. Darstellung n. Frémy. 266.
Iridiumchlorid: Eigenschaften und Doppelverbindungen n. Claus. 646.
Iridiumoxyd, blaues, nach Claus. 647.
Kälte, künstliche, durch Auflösen v. Schwefelcyankalium n. Marchand. 656.
Kaffee: Bereitung des Aufgusses mit kohlens. Natron n. Pleischl. 62. Untersuchung der — bohnen von Rochleder. 705. Fett derselben. 705. Legumin. 707.
Kali: Darstellung des ätzenden — n. Bizio. 736. — — bernsteins. n. Fehling. 305. —, chlorsaures, oxydirende Wirkungen n. Barreswil. 542. —, chromsaures, Verfälschung mit chroms. Natron n. C. Erdmann. 15. Verhalten zu Chlor n. Frémy. 415. —, doppeltkohlensaures, Darstellung nach Behrens. 159. n. Heusler. 303. Löslichkeit n. Redwood. 590. n. Poggiale. 826. —, essigsaures, Darstellung mittels käuflicher Essigsäure nach Hünle. 459. Verfälschung mit doppeltkohlens. — 304. —, fumars. 166. —, jod-

saures; Darstellung nach Phillips. 607. nach Freundt. 895. Zusammensetzung nach Millon. 227. —, kampferschwefelsaures 422. —, kohlensaures: Befreiung von Chlor durch kohlensaures Silberoxyd nach Wittstein. 127. Löslichkeit nach Poggiale. 82[illegible] Erzeugung im Gemenge mit kohlens. Natron nach Du Menil. 287. — maleinsaures. 178. —, mannitschwefels. 616. —, schwefels. über zinkhaltiges — 479. Löslichkeit n. Redwood. 590. Darstellung aus den Rückständen von der Bereitung der Salzsäure und Salpetersäure nach Wackenroder. 910. Heumann und Wittstein über doppelt — 94[illegible] — überchlorsaures, Bildung aus chlors. Kali nach Marignac. 749. —, usneinsaures. 93. —, xanthogensaures; Darstellung u. Zersetzung in der Hitze n. Sacc. 915. —, zuckersaures. 275.
Kalium; Atomgewicht nach Marignac. 751. Verhalten zu schwefliger Säure n. Fordos u. Gélis. 370. Explosion bei Bereitung des — nach Wöhler. 416.
Kalk, bernsteins. n. Fehling. 306. —, butters. 516. —, chlors. 97. —, chols. 711. —, fumars. 164. —, holzschwefels. 98[illegible] —, jodsaurer. 228. Bestimmung des kohlens. — in den Kalksteinen n. Smith. 13[illegible] —, maleins. 181. Zersetzung des phosphors. — durch kohlens. Alkalien n. Wackenroder. 925. Löslichkeit des schwefelsauren — n. Poggiale. 445. 827. n. Lassaigne. 511. —, zuckers. 277.
Kampherschwefelsäure: Darstellung, Eigensch. und Zusammensetz. der — u. ihre Salze n. Walter. 420.
Kartoffeln, Analyse der Asche n. Vogel j. 302.
Kastanien: Dareau über die sogenannten brasilianischen — 718.
Katran rouge. 541.
Kautschukauflösung von Heusler. 175.
Kermes, verfälschter, nach Lacassin. 511.
Kiesel, Allotropie n. Berzelius. 242.
Kino, neuholländisches, von *Eucalyptus resinifera.* 484.
Kirschgummi, Eigensch. n. Schmidt. 787. Analyse. 786.
Kitte für Glas, Porzellan und Stein v. Hänle u. Heusler. 646.
Knallsäure: Berzelius über die Natur der — 747. Kritik dieser Ansicht v. Liebig. 783.
Knoblauchöl: annalytische Untersuchung über das — v. Wertheim. 83[illegible] Verbindungen mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Palladium und Silber. 837.
Knochen: Analysen alter und fossiler — von Girardin und Preisser. 417.
Knochenerde: Zersetzung durch kohlensaure Alkalien n. Wackenroder. 925.
Knorpel: v. Bibra über den Knochen — der Thiere und Menschen. 604.
Knorpeltanggallerte: Eigensch. n. Schmidt. 808. Analyse. 786.
Kobaltoxyd, Darstellung, Eigensch. u. Zusammens. des — u. — hydrats n. Beetz. 337.
Kobaltoxydul: Darstellung, Eigensch. u. Zusammens. des — und — hydrats n. Beetz. 337. Zusammensetzung des — hydrats n. Schaffner. 914. —, chlors. 100. —, chromsaures, Zersetzung durch Ammoniak nach Malaguti u. Sarzeau. 453. 454. —, kohlensaures n. Beetz. 344. —, fumars. 165.
Kobaltsäure: Unters. von Beetz über die — 340.
Königswasser: Constitution des — n. Baudrimont. 61.
Kohle: Wirksamkeit der — als Abscheidungsmittel von Metalloxyden nach Heumann. 127.
Kohlensäure: Natterer über feste — 799. Apparat von Ure zu Bestimmung der — in kohlens. Salzen. 411.
Kohlensäureäther, Zersetzung durch Chlor nach Cahours. 413.
Kohlenstoff, Allotropie n. Berzelius. 241.
Komensäure: Verhalten zu Eisenoxyd n. Stenhouse. 131.

Digitized by Google

Korksäure: Sacc über die durch Oxydation des Leinöls erhaltene — 876.
Kreatin Chevreul's, aus Krokodilfleisch n. Schlossberger. 543.
Krebse: de Grote über den Farbstoff der — 543.
Kundah-Oel n. Klarke. 319.
Kupfer, Allotropie n. Berzelius. 262. Bestimmung des Aequivalents von Erdmann und Marchand. 353. Napier über die Löslichkeit des — in Eisenchlorid. 521. Arsenikirung des — n. Reinsch. 207.
Kupferchlorid: Verhalten zu Schwefelquecksilber nach Rammelsberg. 284.
Kupferjodür: Verbindung mit Ammoniak n. Labouré. 373.
Kupferoxyd: Zusammensetzung des Hydrats n. Schaffner. 914. —, butters. 517. —, chlors. 100. —, chromsaures, Zersetzung nach Malaguti. u. Sarzeau. 449. 453. —, essigsaures, Verhalten zu unterschwefligs. Natron n. Fordos u. Gélis. 381. —, fumars. 165. —, jodsaures n. Millon. 230. —, kampferschwefels. 424. —, kohlensaures, verschiedene Arten n. Favre. 458. Zersetzung durch Schwefel nach Freundt. 918. —, maleins. 200. —, pyrokomens. 130. —, salpetersaures; Lüdersen über den Dichromatismus des — 287. —, schwefelsaures, Löslichkeit n. Poggiale. 825. Darstellung im Kleinen n. Anthon. 239. —, usninsaures 94. —, zuckers. 298.
Kupfersäure: Krüger über die Existenz einer — 591.
Kupferwasserstoff n. Wurtz. 494.

Lactuca: Köhnke über die Säuren der — arten. 665.
Lampen: dochtloser Brenner für Oel — von Winsor. 554.
Lapis divinus: Geiseler über Darstellung des — nach der *Ph. bor.* 624.
Lebensessenz: Buchner sen. über die Kiesow'sche — und ihre Nachahmungen. 838.
Leberthran: Unterschied von gewöhnlichem Fischthran n. Mouchon. 397. Darstellung des Rochen — n. Gobley. 398. Phosphorgehalt des Rochen — n. Gobley. 702.
Leberthransyrup, Darstellung n. Monchon. 397.
Lecanorin aus *Evernia prunastri* n. Rochleder u. Heldt. 50.
Legumin der Kaffeebohnen n. Rochleder. 707. — der Futterwicke nach Cerutti. 796.
Leichdornpflaster, Keilholz'sches, n. Martens. 159.
Leim: Frenzel über den Bleigehalt des sogen. russischen oder eschweger Knochen — 508.
Leinöl: Eigensch. nach Sacc. 870. Analyse. 874. Verseifungsprodukte: Oelsäure 872. Margarinsäure. 873. Oxydationsprodukte durch Salpetersäure. 874.
Leinsamenschleim: Eigenschaften n. Schmidt. 807. Analyse. 786.
Leucensulfid v. Völckel. 232. 235.
Leuchtgas: Darstellung einer Auflösung des — in Weingeist n. Schwertfeger. 206.
Limon: Schmidt über das — 712.
Lindensaft, Unters. v. Langlois. 153.
Linimentum vermifugum. 80.
Linin: Pagenstecher über den Gehalt des *Linum catharticum* an — 110.
Lipyl. 562.
Liquor coriario-quercinus inspissatus. 655.
Liquor Ferri oxychlorici. 126.
Lithion: Stein über Erkennung des — vor dem Löthrohr bei Gegenwart von Natron. 345. —, chlorsaures. 97.
Lophyl. 335.
Lorbeerterpentinölhydrat n. Stenhouse. 607.
Lotio antipruriginosa. 432.
Luft: Zusammensetzung der — aus verschiedenen Pflanzentheilen, besonders der Schoten der *Colutea*, n. Calvert u. Ferrand. 53. Gehalt der — an

Digitized by Google

Kohlensäure n. Boussingault u. Lewy. 431. Zusammens. der Luft in den Eiern. 138.
Lunas, neuholländ. Drogue. 483.
Luteolin, Preisser über das — u. Luteolein. 391.
Lycopodium: Verfälschung nach Schenk. 575; ockergelbe Sorte nach Preuss. 638. Giebt durch Behandlung mit Kali Essigsäure nach Mospratt. 904.
Lymphe: Analyse der — eines Pferdes n. Nasse. 23. Vergleichung mit dem Blutwasser. 27.

Magensaft: Payen u. Valentin über den — 111. Lassaigne über den — eines Hundes. 380. Blondlot u. Lassaigne über die Säuren des — 462.
Magnesia: Mialhe über die Arten der calcinirten — 717. Stein über englische und officinelle — 843. —, bernsteins. n. Fehling. 307. —, chlors. 99. —, euxanthins. 822. —, fumars. 164. —, jods. 229. —, kohlensaure, ist oft kalkhaltig n. Stöckhardt. 469. Favre über die — und ihr Doppelsalz mit Ammoniak. 440. —, maleins. 199. —, phosphorsaure, Zersetzung durch Wasser n. Schaffner. 606.
Malayantor, neuholländische Drogue. 483.
Maleinsäure: Büchner jun. über Darstellung, Eigenschaften u. Constitution der Salze der — 177. 198.
Mandeln: Müller über sogenannte japanische — 383.
Mangan: Allotropie nach Berzelius. 263. Quantitative Bestimmung n. Ebelmen. 400.
Manganoxydul, chlors. 99. —, fumars. 165.
Manganoxydhydrat und Manganhyperoxdhydrat, Zusammensetzung n. Schaffner. 913.
Mannit: Ueber — und Mannitschwefelsäure von Favre. 443, von Knop u. Schnedermann. 615. — findet sich nicht im *Triticum repens* n. Stenhouse. 847. Vorkommen in *Agaricus piperatus* n. Knop u. Schnedermann. 255.
Margaramid: Boullay über Bildung, Eigenschaften und Zusammensetzung des — 139. 429.
Margarinsäure: Sacc über die — des Leinöls. 873. Oxydationsproducte. 874. 877.
Marrubii herba; Verwechslung mit *Stachys germanica* n. Stöckhardt. 468, nicht möglich n. Holl. 654.
Matang-ulang, neuholländische Drogue. 481.
Maticoblätter als Arzneimittel n. Lane. 318.
Maynasharz, Anal. von Lewy. 268.
Meconium, Anal. von Davy. 430.
Medicina magnesiae, wird beim Stehen steif n. Gobley. 309.
Mekonsäure: Stenhouse über die Destillationsproducte der — 129.
Melam: Völckel über Liebig's — 317.
Melonsulfid n. Völckel. 209.
Melissae herba: Verwechslung mit *Nepeta cataria* n. Stöckhardt. 491. n. Holl. 653.
Melissenwasser, Darstellung n. Bucholz. 895.
Mellon: Völckel über das — 317. Neue Versuche von Liebig über das —, vorl. Notiz. 350. aus freier Darstellung. 760. Darstellung des — 762. Analyse. 763. —kalium, Darstellung n. Liebig. 760. Analyse. 781. Andere —metalle. 765. —wasserstoffsäure. 764.
Mentha crispa u. *piperita*, in ganzen Pflanzen statt blosser Blätter, oft mit andern Arten von *Mentha* verfälscht n. Stöckhardt. 468.
Mespilus Pyracantha: Analyse der Früchte von Santagata. 95.
Metalle: Napier über die Löslichkeit der — in Eisenchlorid u. schwefels. Eisenoxyd. 520.
Metallsalze: Zersetzung durch Schwefel in der Kälte n. Freundt. 917.
Metapektinsäure, Untersuchung von Fromberg. 617.

Digitized by Google

Methyloxyd: Cahours über das salicylsaure —, seine Verbindungen u. Zersetzungsproducte. 55. 433. Einwirkung der Alkalien. 433, des Baryts. 435, des Ammoniaks. 436, des Broms. 437, des Chlors. 438, der Salpetersäure. 438. —, indigsaures. 438.
Milch: Entdeckung der Verfälschung mit Gehirnsubstanz n. Soubeiran u. Henry. 510. Donné's Galaktoskop. 136. Analyse der — eines Bocks v. Schlossberger. 735.
Milchsäure: Producte der trocknen Destillation mit Kalk n. Favre. 443. Beobachtungen über die Erzeugung der — v. Brendecke. 844. Ueber das Vorkommen der — im Magensafte. 462, im Harn. 657. Lepage über — äther und — holzäther. 393.
Mineralwasseranalysen: Adelheidsquelle bei Heilbrunn v. Buchner j. 175. Bitterwasser zu Friedrichshall v. Creuzburg. 334. Salzsoole v. Salzungen v. Wackenroder. 879. Salzsoole von Lüneburg. 767. Lauchstädt bei Halle v. Marchand. 656. Driburg u. Horst bei Driburg v. Varrentrapp. 254. Augenheilquelle bei Bliesen v. Riegel. 271. Längeneibad u. Heustrichwasser im Kanton Bern v. Pagenstecher. 253. Tarasp und Fideris in Graubünden v. Casselmann. 622. Saxon im Kanton Wallis v. Morin. 702. Soultz-les-Bains in den Vogesen v. Kopp. 575. Bath und Bristol von Herapath. 445.
Mixtura odorata von Giseke. 40.
Monesia: Virey über den Ursprung der — 735.
Morin: Preisser über das — und Morein. 392.
Morphin: pariser narcotinhaltiges — n. Hopff. 927. —, essigsaures, enthält oft Knochenerde n. Stöckhardt. 469.
Moschus: — *ex vesisis* kommt immer noch in Officinen vor n. Stöckhardt. 469. Kallhofert über Fixirung des — geruchs durch Wachs. 863.
Mouches de Milan: Formeln von Louradour, Ménier und Mouchon. 270.
Mulco-ulco, neuholländische Drogue. 483.
Muskelsubstanz des Alligators, untersucht von Schlossberger. 542.
Myrrhe, Verfälschung mit Gummi n. Stöckhardt. 469. Verfälschung mit Bdellium n. Holl. 654.

Narcogenin: Blyth über das — und sein Verhältniss zum Narcotin und Cotarnin. 587.
Narcotin: Wöhler über die Zersetzungsproducte des — 321. Durch Oxydation. 321. Durch Kalihydrat. 326. Analyse des — v. Blyth. 584. Zersetzungsproducte durch Platinchlorid. 584.
Nasturtium aquaticum, Jodgehalt nach Müller. 47.
Natron: Darstellung von Aetz — n. Bizio. 736. —, bernsteins. nach Fehling. 306. —, chlors. 97. —, chols. 711. —, doppeltkohlens., Darstellung n. Freund. 46., n. Behrens. 159., n. Heusler. 686. Löslichkeit n. Redwood. 590., n. Poggiale. 826 —, fumars. 166. —, gallens. 75. —, jods. 229. —, kohlensaures: Verfälschungen mit Glaubersalz. 639. Löslichkeit n. Poggiale. 826. —, maleins. 178. —, mannitschwefels. 616. —, salpetersaures, Jodgehalt n. Lembert. 222. Löslichkeit n. Poggiale. 827. —, schwefels., Darstellung aus den Rückständen der Salzsäurebereitung nach Wackenroder. 910. neue Doppelsalze n. Arnott. 511. Doppelt — n. Heumann u. Wittstein. 847. —, unterschwefligs., Verhalten gegen reducirbare Metallsalze. 381. —, zuckersaures. 276.
Nelkenöl: Kalkverbindung im käuflichen — n. Winckler. 174.
Nelkenwurzel: analytische Versuche über — von Krüger. 817. von Buchner sen. 818. Geumbitter. 818. Extracte. 820.
Nickel: Verhalten zu schwefliger Säure n. Fordos u. Gélis. 372.
Nickeloxyd: Zusammensetzung des — hydrats n. Schaffner. 915. —, chlors. 100. —, chroms., Zersetzung durch Ammoniak n. Malaguti u. Sarzeau. 452. 454. —, maleins. 190.

Digitized by Google

Nicotin: Melsens über die Zusammensetzung des — und sein Verhalten im Tabaksrauch. 237.
Niederschläge: Apparat von Beetz zu Darstellung und Auswaschung der — unter Luftausschluss. 407.
Niesswurz, weisse: Verfälschung mit *Helleborus viridis* und *Actaea spicata* n. Stöckhardt. 471. mit *Aconitum Anthora* n. Holl. 653. —, schwarze Verfälschung n. Holl. 654.
Nigellae semen, Verfälschungen n. Holl. 654.
Nihilophyl von Laurent. 335.
Nilschlamm, Analyse von Lassaigne. 575.
Nitrodracylsäure. 156.
Nitronaphthalese; Zersetzungsproducte mit Schwefelammonium n. Zinin. 577.
Nussbaumsaft, Analyse von Langlois. 153.

Ocuba. 223.
Oele, ätherische; Bemerkungen über Darstellung der — von Heusler. 357. Verfälschungen n. Stöckhardt. 469.
Oele, fette; Einwirkung des Ammoniaks auf — n. Boullay. 428.
Oelsäure des Leinöls, Zusammensetzung nach Sacc. 872. Oxydationsproducte. 874.
Oleum comarum v. Giseke. 41.
Oleum odoratum v. Giseke. 41.
Oleum phosphorato-camphoratum rubrum von Roche. 816.
Olipayo, neuholländ. Drogue. 482.
Opiammon, Zersetzungsproduct der Opiansäure n. Wöhler. 322.
Opiansäure, Bildung aus Narcotin u. Eigensch. n. Wöhler. 321. Analyse v. Blyth. 586. — äther n. Wöhler. 322.
Opianschweflige Säure n. Wöhler. 323.
Opium: Winckler über ein unächtes — 190, vergleichende Untersuchung von zehn — sorten v. Müller. 470. Verfälschung mit Mohnblättern n. Nestler. 511. Grobe Verfälschung n. Bock. 638. Untersuchung eines smyrnaischen — v. Bley u. Diesel. 655.
Opiumtinctur, narkotinfreie, von Smith. 62. Zersetzung durch *Liquor ammon. anisat.* nach Reinsch. 288.
Orangenblüthenwasser, Bleigehalt des käuflichen n. Sauvan. 542.
Oreoselini herba, Verwechslung mit *Silaus pratensis* n. Holl. 653.
Oreoselon, Zersetzungsproduct des Athamantins n. Winckler und Schnedermann. 691.
Orleans; Untersuchung des Farbstoffs von Preisser. 392.
Osmium: Fremy über Darstellung des — und osmigsauren Kalis. 866. Bemerkungen von Claus über — oxyd, — säure und osmigsaures Kali. 860.
Oxamid; rationelle Formel des — n. Völckel. 509.

Pac-pac-lavin, neuholländ. Drogue. 482.
Palladium: Neue Verbindung des — nach Claus. 648. Kane über — chlorür und Doppelsalze. 738; — oxydul, schwefels. 739, salpeters. 740, kohlens. 740, oxals. 741. — suboxyd. 737.
Palo sant, neuholländ. Drogue. 483.
Palo zambale, neuholländ. Drogue. 483.
Panaritiensalbe v. Debergue. 703.
Pancratium maritimum, Arom desselben n. Landerer. 560.
Papierpflaster, antirheumatisches, v. Steege. 592.
Paracyan: Darstellung nach Spencer. 143. Thaulow über das — und — silber. 103.
Paradieskörner, Abstammung n. Pereira. 172.
Pararhodeoretin, Harz der *Ipomaea orizabensis* n. Kayser. 795.
Pectinsäure: Zusammensetzung n. Fromberg. 107.
Pepotao de Coyquitan, neuholländ. Drogue. 483.

Digitized by Google

Pepotao de Coyquitan, neuholländ. Drogue. 483.
Pfeffermünzstearopten n. Köbrich. 126.
Pfeilgift von Caracas, Analyse v. Pedroni. 269.
Pflanzen: Wiegmann u. Polstorff über die unorgan. Bestandtheile der — 488. Vogel j. über die Vertheilung der Aschenbestandtheile in den — 766. Aschenanalysen von Fresenius, Will u. Andern. 773.
Pflanzenhautsubstanz, analyt. Unters. n. Baumhauer. 603.
Pflanzenleim, Analyse v. Mulder. 623.
Pflanzenmark: Analysen v. Schaffner. 621.
Pflanzensäfte: Unters. mehrerer — v. Langlois nebst Bemerkungen v. Biot. 153.
Pflanzenschleim: Schmidt über — und Bassorin. 785. Analysen. 786. Beschreibung u. Darstellung aus: Traganth. 786. Kirschgummi. 787. Salep. 788. Quittenschleim. 789. Flohsamenschleim. 806. Leinsamenschleim. 807. Salviaarten. 807. Althea. 808. Symphythum. 808. Knorpeltang. 808.
Pflasterformen v. D'edé. 444.
Phäoretin der Rhabarber. 675.
Phaiensulfid n. Völckel. 212.
Phalensulfid v. Völckel. 313.
Pharbitis coerulea, indisches Arzneimittel. 366.
Phelensulfid v. Völckel. 313.
Phenol: Bildung durch trockne Destill. der Benzoë. 5.
Phlobaphen: Bestandtheil vieler Rinden n. Stähelin und Hofstetter. 810.
Phosphor: Reinigung von Arsen, nach Krug und Hemmelmann. 46. Explosion mit fetten Oelen n. Nieper u. Herberger. 207. Allotropie des — n. Berzelius. 243. Apparat zum Formen des — von Seubert. 548.
Phosphorkupfer n. Casoria. 767.
Phosphoroxyd, Darstellung n. Berzelius. 382.
Phosphorsäure: Darstellung mittels salpeters. Kupfer n. Jonas. 206. noch immer häufig arsenikhaltig. 465.
Phosphorstickstoff, Darstellung n. Balmain. 302.
Phosphorwasserstoffe: P. Thenard's Untersuchungen über die — 461.
Phytelephas s. Elfenbein, vegetabilisches.
Phytolacca abyssinica. 895.
Picryl n. Laurent. 335.
Pilis, neuholländ. Drogue. 483.
Pilulae febrifugae v. Metzinger. 159. — *mercurio-ferruginosae* von Collier. 255. — *purgativae* von Chassaigne de Beauséjour. 400.
Pimelinsäure: entsteht aus Bernsteins. u. Korks. 877.
Pimpinellae radix. Verfälschung mit *Pastinaca sativa* n. Münzel. 288.
Pinus silvestris, Analyse der Rinde von Stähelin und Hofstetter. 811.
Pinuszapfen, fossile, von Kranichfeld bei Erfurt 191.
Platanus acerifolia, Analyse der Rinde nach Stehelin und Hofstetter. 814.
Platin: Untersuchungsmethode der Petersburger — rückstände von Claus. 641. neues Metall darin. 858.
Platinchlorid: Verhalten zu schwefliger Säure nach Peyrone. 784. — ammonium, eigenthümliches Verhalten nach Claus. 646. Kane über — ammoniak. 741.
Platinchlorür: Basisches — n. Kane. 741. Peyrone über die Einwirkung des Ammoniaks auf — 769. gelber Körper. 769. weisser Körper. 770. Salze. 771. neue Platinbasis. 772.
Platinjodidammoniak n. Kane. 743.
Platinmohr, Erhöhung der oxydirenden Wirkungen n. Döbereiner. 879. — oxydhydrat: Analyse von Schaffner. 915.
Polien v. Völckel. 315.

Digitized by Google

Pottasche; Bestimmung des Sodagehaltes der — n. Anthon. 81. Tabelle dazu 83. Verfälschung der — mit schwefels. Kali. 469.
Poudre metallique. 560.
Präcipitat, weisser, Zusammensetzung des nach der *Ph. sax.* bereiteten 468.
Pseudoerythrin: Rochleder und Heldt über das — aus *Evernia prunastri.* 50.
Punicin: Darstellung aus der Granatwurzelrinde u. Eigensch. n. Righini. 492.
Purree: Untersuchungen über das — und die eigenthümliche Säure desselben. 801.
Purreesäure und Purrenon s. v. a. Euxanthinsäure u. Euxanthon.
Pyroguajaksäure: Bildung, Eigensch. und Zusammensetzung nach Sobrero. 29.
Pyrokomensäure, Bildung, Eigensch. und Zusammens. n. Stenhouse 131. Verhalten zu Eisenoxydsalzen. 131.
Pyromekonsäure: Zusammens. u. Salze n. Stenhouse 129.
Pyrophor: Anthon über einen — aus chroms. Blei. 223. Elsner über Darstellung des — aus Alaun und die Gefährlichkeit des — aus Brechweinstein. 677.

Quecksilber; Aequivalentbestimmung von Erdmann und Marchand. 354.
Quecksilberchlorid: Zersetzung durch alkalische Jodüre n. Labouré. 374. Verhalten zu Salpetersäure nach Schlesinger. 798. Löslichkeit n. Poggiale. 826.
Quecksilberchlorür: Zersetzung durch alkalische Jodüre n. Labouré. 374. Zersetzung durch Salpetersäure nach Schlesinger. 798. Vergl. Calomel.
Quecksilberjodid: Selmi über die beiden Zustände des — 285. Warrington über denselben Gegenstand. 415. Verhalten zu Zinnchlorür n. Labouré. 373. Verhalten zu Salpetersäure n. Schlesinger. 798. Formeln für innere Anwendung v. Gibert. 719. — jodkalium, Zersetzung durch Wasser n. Labouré. 374.
Quecksilberjodür: Verhalten zu Zinnchlorür n. Labouré. 373. Verhalten zu Salpetersäure n. Schlesinger. 798.
Quecksilberoxyd: Hydrat n. Schaffner. 915. — chlors. 102.
Quecksilberoxydsalben: Frickhinger über das Entfärben u. Schwarzwerden der — 140.
Quecksilberoxydsalze: Verhalten zu Gallustinctur nach Frickhinger. 830.
Quecksilberoxydul, chlors. 102. —, fumars. 167. —, salpeters., Zersetzung durch Schwefel n. Freundt. 918.
Quecksilbersalbe: Ueber Darstellung der — v. Fossembas. 142. von Reinsch. 207. v. Heusler. 303. v. Kuler. 608. v. Orosi. 830.
Quellsäure und Quellsatzsäure: Mulder über die Bildung und eigenthümliche Zusammensetzung der — 625. Bemerkung von Cerutti über das Vorkommen. 797.
Quercitrin: Preisser über das — und Quercitrein. 391.
Quillajarinde, Untersuchung v. Bley. 351.
Quittenschleim: Eigenschaften n. Schmidt. 789. Analyse. 786.

Radix Cohate. 526.
Räucherpulver v. Giseke. 40.
Rautenwasser, Darstellung n. Bucholz. 895.
Rhabarber: Verfälschung mit französ. u. engl. Waare nach Stöckhardt. 471. analyt. Unters. über die — von Schlossberger und Döpping. 673. Aporetin. 674. Phäoretin. 675. Erythroretin. 675. Chrysophansäure. 677.
Rhabarbersäure = Chrysophansäure. 676.
Rhamnin: Preisser über das — und Rhamnein. 392.

Digitized by Goog

Rhodeoretin, Harz der Jalappe, Darstellung, Eigensch., Zusammens. und Salze n. Kaiser. 791. Rhodeoretinol. 795.
Rinden: Analysen mehrerer — von Stähelin und Hofstetter: Phlobaphen. 810. Rindenskelett. 813.
Ruiz de lagundi, neuholländ. Drogue. 482.
Ruiz de Niog-nigou, neuholländ. Drogue. 482.
Ruiz de Susong-Calabao, neuholländ. Drogue. 483.
Ruthenium, neues Metall aus den Platinrückständen n. Claus. 858.

Sabinae herba: Verfälschung mit *Cupressus sempervirens* n. Holl. 653.
Safranpulver, Verfälschung mit Krapp n. Herberger. 207.
Sahid-labuyo, neuholländische Drogue. 481.
Salben: Deschamps über Bereitung der — und Formeln der üblichsten. 377. — gegen aufgesprungene Brustwarzen v. Bertet. 432. gegen Panaritien von Debergue. 703. gegen Augenlider-Blenorrhöe. 702. gegen Hämorrhoidalschmerzen v. Debergue. 719.
Salep: Lindley über die — wurzeln und ihren Bau. 668. Eigenschaften des — schleims n. Schmidt. 788. Analyse. 786.
Salicylamid: Bildung, Eigensch. und Zusammensetzung nach Cahours. 55. 436.
Salicylsäure: Darstellung aus Gaultheriaöl n. Cahours. 435. — äther und Holzäther. 457.
Salpeteräther nach der *Ph. londin.* enthält Blausäure nach Dalujaz. 399. Versuche von Scholvin über Bildung der Blausäure bei Darstellung des — 697.
Salpetersäure: Jodgehalt nach Lembert u. Wittstein. 222. Einwirkung auf wasserzersetzende Metalle n. Fordos u. Gélis. 376. ist häufig schwefelsäurehaltig n. Stöckhardt. 465. n. Ricker. 686. Ammoniakbildung als Reagens auf — n. Boissenot u. Carat. 478.
Salpetersalzsäure, Constitution n. Baudrimont. 61.
Salpetrige Säure: Zersetzung durch glühende Metalle nach Marchand. 670.
Salzsäure: Reinigung der käuflichen nach Lembert. 478. Prüfung auf schweflige S. n. Fordos und Gélis. 493. Heusler und Riegel über Reinigung der — n. Duflos. 879.
Samen: Analysen der Aschen vieler — v. Fresenius, Will und Andern. 775.
Sanguisuga albipunctata, neue Blutegelart n. Wahlberg. 127.
Santalin; Darstellung a. Santelholz, Eigensch. u. Zusammens. n. Preisser. 389. — aus Barwood. 389. Santalein. 389.
Santonin, Verfälschung mit Boraxsäure n. Ruspini. 400.
Sarsaparille: Carson über Texas — 270. über brasilianische — 319. über die medicinisch vorzüglichsten Sorten der — 471. Jobst über Handelssorten der — 471.
Sassafrasöl, chemische Unters. v. St. Evre. 542.
Scammoniumharz: Baader's gereinigtes — 366.
Schalen der Steinfrüchte, Zusammens. n. Baumhauer. 601.
Schellack, käuflicher, enthält zuweilen Schwefelarsen n. Buchner. 208.
Schillern: Fleischmann über das — vieler Flüssigkeiten. 559.
Schwammsäure aus den Trüffeln n. Riegel. 19.
Schwammzucker der Trüffeln n. Riegel. 18.
Schwefel, Allotropie n. Berzelius. 243. Aequivalentbestimmung n. Erdmann u. Marchand. 356. Kemp über Bestimmung des — in Proteinverbindungen und Schwefelmetallen. 495. Verhalten des — zu Metallsalzlösungen n. Freundt. 917.
Schwefelammonium: Fritzsche über vierfach — 252.
Schwefelantimon: Löslichkeit in Ammoniak. n. Garot. 479. angebliche Löslichkeit in Wasserstoffgas. 901.
Schwefelarsen: angebliche Löslichkeit in Wasserstoffgas. 901.
Schwefelcalcium: H. Rose über Zersetzung des — durch Wasser. 555.

Digitized by Google

Schwefelchlorid: Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf — n. Chevet. 395.
Schwefelcyanammonium: Zersetzung des — in der Hitze n. Völckel. 310. Vergl. Mellon.
Schwefelcyanbisulfhydrat: Bildung, Eigensch. u. Zusammensetzung n. Zeise. 65.
Schwefelcyankalium: Kälteentwickelung beim Auflösen n. Marchand. 656. Darstellung n. Liebig. 763.
Schwefelcyanmetalle: Zersetzung in der Hitze n. Gerhard. 269. Vergl. Mellon.
Schwefelessigsäure s. Essigschwefelsäure.
Schwefelmetalle: über die Röstung der — unter Einwirkung von Wasserdampf. 31. 736.
Schwefelmilch, enthält meist Gyps und Eisenoxyd n. Stöckhardt. 472.
Schwefelquecksilber, Verhalten zu Kupferchlorid nach Rammelsberg. 284
Schwefelsäure: Noch oft arsenik- und bleihaltig. 465. zinn- bleihaltig n. Dupasquier. 526. sehr arsenreiche n. Meurer. 623. Wassergehalt der käuflichen — n. Wittstein. 830. neue Klasse von Doppelsalzen n. Arnott. 511.
Schwefelsilber, Anwendung als Haarfärbemittel n. Wimmer. 175.
Schweflige Säure: Salmi über Bestimmung der — durch Jod. 157. Einwirkung auf Metalle n. Fordos u. Gélis. 369. desgl. n. Koene. 772. Muspratt über die Salze der — 726.
Schweinefett, gewaschnes; kühlende Eigenschaft n. Münch. 592.
Selen, Allotropie n. Berzelius. 244.
Semibenzidam, neues Alkaloid aus dem Nitrobenzid n. Zinin. 581.
Seminaphthalidam, neues Alkaloid a. dem Nitronaphthalese n. Zinin. 578.
Sennesblätter, indische so gut als alexandrinische. 468.
Sideritidis herba, wahre Mutterpflanze. 239.
Silber, Atomgewicht nach Marignac. 751. —, salpeters., Zersetzung durch Schwefel n. Freundt. 917.
Silbercyanwasserstoffsäure n. Meillet. 478.
Silberhyperoxyd n. Wallquist. 335.
Silberoxyd, zus. des Hydrats n. Schaffner. 915. —, bernsteins. n. Fehling. 310. —, butters. 291. —, caprons. 292. —, capryls. 293. —, chlors. 101. —, chols. 711. —, choloidins. 709. —, fumars. 167. —, hemipins. 587. —, jodsaures. 228. —, kampferschwefels. 423. —, maleins. 201. —, pyromekons. 130. —, zuckers. 298.
Sipeerin aus der Bebeerurinde n. Maclagan. 72.
Sirop antigoutteux v. Boubée. 656.
Smilachin v. Reinsch. 671.
Soda: Untersuchung der Debrecziner — v. Wackenroder. 287.
Solanin: Verbindungen mit Chlor und Brom n. Baumann. 649.
Solutio arsenicalis Fowleri, Formel n. Devergie. 542.
Sparadrap v. Prestat. 335.
Speichelstein: Analyse eines menschlichen — von v. Bibra. 31.
Speri-Pulver. 656.
Spigeliae radix; Abstammung der bei uns gebräuchlichen nach Rigout-Verdet. 463.
Spiritus: Müller über Bereitung aromatischen — 383. Bestimmung des Gehalts an äth. Oel durch Jod n. Gruner. 186.
Spiryl. 592.
Stärkmehl: Jacquelain über Löslichmachung des — 143. Veränderung durch Essigsäure n. Persoz. 239. Unterscheidung der — arten durch Joddämpfe n. Gobley. 395. Schleiden über Form und Structur der verschiedenen — arten. 401.
Steinnüsse: Zusammensetzung n. Schultz. 348.
Sternschnuppen, falsche, Natur derselben n. Hoffmann. 254.

Digitized by Google

Stickstoff: Aequivalent nach **Marignac.** 751. Reindarstellung n. **Marchand.** 400. Nachweisung kleiner Mengen n. **Lassaigne.** 400. Condensation des — in Ackererde und Werth für die Ernährung der Pflanzen n. **Mulder.** 632.
Stickstoffoxydul, festes, n. **Natterer.** 799.
Stilbin n. **Laurent.** 334.
Strontian, chlors. 98. —, fumars. 164. —, jods. 229. —, maleins. 198.
Strychnin: neue charakteristische Reaktion n. **Marchand.** 383. Verfälschung mit Zucker n. **Nestler.** 528. —, salpeters., meist unrein. 472. Anwendung zu Tödtung der Fische. 472.
Sublimat: Nachweisung bei Vergiftungen n. **Frampton.** 63.
Succinamid: Darstellung und Analyse nach **Fehling.** 328.
Succus liquiritiae depuratus n. **Münch.** 590.
Süssholzpulver, mit Schüttgelb verfälscht n. **Wichmann.** 47.
Sulfazobenzoylwasserstoff, Zersetzung in der Hitze nach **Laurent.** 335.
Sulfessal n. **Laurent.** 335.
Sulfhydrochinon, gelbes u. braunes, n. **Wöhler.** 613.
Sulfobenzoylwasserstoff, Zersetzung in der Hitze n **Laurent.** 334.
Sulfopiansäure n. **Wöhler.** 323.
Sulphatammon: neue Versuche über die Constitution des — von **H. Rose.** 217.
Sumbulamsäure u. **Sumbulsäure** v. **Reinsch.** 204.
Sumbulwurzel: Versuche über die — von **Schnitzlein** u. **Frickhinger.** 145. v. **Reinsch.** 203. v: **Kallhofert.** 797. Historische Bemerkungen v. **Dierbach.** 203.
Syrupus Gentianae, Darstellung n. **Tauvel.** 400.
Syrupus gummosus v. **Heusler.** 303.
Syrupus Rubi idaei, Bereitung in Kupferkesseln n. **John.** 382.
Syrupus Saponariae, Bereitung n. **Couseran.** 623.

Tabak: Surrogat des — u. **Walchner.** 223. Bestandtheile des — rauchs n. **Melsens.** 237. Aschenanalysen v. **Fresenius** u. **Will.** 773.
Taffetas vesicans v. **Fumouze-Albespyre.** 430. v. **Pripp.** 590.
***Tagua*-Nuss** s. Elfenbein, vegetabilisches.
***Tallicoonah*-Oel** n. **Clarke.** 319.
Tamarinden, Verfälschung n. **Ruspini.** 463.
Tamarix gallica: Schillerstoff derselben n. **Landerer.** 590.
Tantal, Allotropie n. **Berzelius.** 246.
Tantalsäure: **Rose** über die — der bairischen Tantalite. 919.
Tartarus ammoniatus, Darstellung in schönen Krystallen nach **Veling.** 367.
Tartarus depuratus, blei- und arsenikhaltiger. 623.
Terpenthinseife v. **Jack.** 719.
Thalictrum foliosum, indisches Arzneimittel. 365.
Thee: Unters. über verfälschten — v. **Marchand.** 445. **Warrington** über den grünen — des Handels. 525.
Thionursäure, Darstellung des Ammoniaksalzes n. **Gregory.** 247.
Thonerde: Zersetzung der — salze durch Zink n. **Anthon.** 240. Löslichkeit der schwefels. — n. **Poggiale.** 825.
Thongeschirre mit bleifreier Glassur für Apotheker. 351.
Thujaöl: analyt. Untersuchung v. **Schweizer.** 6. **Thujon.** 8.
Tinctura Rhei aquosa, Darstellung n. **Busse** u. **Müller.** 655.
Tinte, grüne, n. **E. Winckler.** 927. rothe nach **Heusler.** 304. schwarze n. **E. Winckler.** 734.
Titan, Allotropie n. **Berzelius.** 245.
Titansäure: **H. Rose** über die verschiedenen Zustände der — 497.
Traganthschleim: Eigenschaften n. **Schmidt.** 786.
Tripperlatwerge n. **Diday.** 735.

Digitized by Google

Trüffeln, Analyse der — v. Riegel. 17.

Ueberchlorsäure: Bildung bei Erhitzung des chlors. Kalis n. Marigsac 749.
Ueberschwefelblausäure, Völckel über die Zersetzungsproducte der — in verschiedenen Hitzegraden. 209. 231.
Unguentum Digitalis n. E. Winckler. 927.
Unguentum Hyoscyami n. E. Winckler. 927.
Unguentum pomadinum album und *rubrum* n. Giseke. 40.
Unguentum Tartari stibiati n. Veling. 336.
Unterschwefligsaures Natron: Verhalten gegen reducirbare Metallsalze n. Fordos u. Gélis. 381.
Uran: Allotropie n. Berzelius. 246.
Uranoxyd: Darstellung für technische Zwecke n. Köhnke 46. Verfälschung des käuflichen — n. Köhnke. 336. Darstellung des — hydrats nach Malaguti. 431.
Urin s. Harn.
Usnin: Analyse des — aus *Lichen rangiferinus* von Rochleder u. Heldt 51. Darstellung aus verschiedenen Flechten, Eigenschaften, Zusammens. u. Salze n. Knop. 91.

Vaccinsäure aus der Butter, Unters. v. Lerch. 293.
Valeriansäure s. Baldriansäure.
Variolaria amara, enthält kein Pikrolichenin n. Filhol. 623. Analyse v. Müller. 748.
Veratrin, kalkhaltiges, n. Versmann. 863.
Veratrinsalbe, Darstellung n. Sauvan. 79
Verdauung: Untersuchung von Barnard und Barreswil über die — 560.
Vernix caseosa, Analyse v. Davy. 431.
Vesicatorium extemporaneum v. Darcq. 143.
Vinum chalybeatum, Darstellung n. Soubeiran. 431.
Viridamentum, Bereitung n. E. Winckler. 927.

Wachs: Verfälschung mit Stearinsäure und deren Erkennung nach Lacassin und Lepage. 463. Deschamps über Zersetzung des — durch Salpetersäure und Aetzkali. 375. Freie Säure im käuflichen. 376. Verhalten des — zu Alkalien in der Hitze nach Francis und Warrington. 191. — Analysen verschiedener Arten von Pflanzen — von Mulder. 621. Lewy über das — von *Rhus Succedaneum*. 111. Sigaud über zwei Arten von brasilianischem Pflanzen — 223.
Wärme, spezifische; neuste Unters. v. Regnault über die —: Methode. 561. Resultate. 565.
Wässer, destillirte: Verhalten zu Jod und Prüfung auf den Oelgehalt n. Gruner. 186. Müller über Darstellung der — 367. enthalten oft Spuren von Schwefelsäure. 466.
Warburgs Fiebertropfen: Muthmaassliche Bestandtheile n. Maclagan. 73. Versuche damit von Winckler. 518. 670. von Buchner sen. 862.
Wasserdampf: Tension bei verschiedener Temperatur nach Regnault. 714.
Wasserstoffbichlorid n. Millon. 336.
Wein: Nachweisung fremder Farbstoffe im rothen — n. Jacob. 396. enthält stets phosphors. Kalk. 702.
Weingeist: Entfuselung n. Zachau. 639. Ueber Entwässerung des — in Blasen. 286.
Weinstocksaft, Unters. v. Langlois. 153.
Wermuth: Zwenger über die Säure des — 58.
Wismuth: Arppe über die Oxyde des — 731.
Wismuthoxyd: Zusammensetzung des Hydrats von Schaffner. 914. —, chlors. 103. —, bas. salpetersaures: Constitution n. Dulk. 151.

Darstellung nach Winckler. 160. oft chlor- und arsenhaltig. 466. —, zuckersaures. 297.
Wismuthwasserstoff: Versuche von Schlossbeger und Fresenius über die Existenz eines — 900.
Wunderbalsam v. Graggo. 544.

Xanthicoxyd im Guano n. Unger. 656. 846.
Xanthensulfid n. Völckel. 210.
Xanthogensäure: Sacc über Darstellung des Kalisalzes und seine Zersetzung in der Hitze. 915.
Xanthogensäure n. Wöhler. 322.
Xanthorrhoeae resina aus Neuholland nach Preiss und Martiny. 484.
Xuthensulfid n. Völckel. 213.

Zahnbalsam v. Gauger. 559.
Zahnkitt v. Wirth. 559.
Zink: Versuche über das Aequivalent des — von Favre. 475. von Axel Erdmann. 685. Reindarstellung nach Defferre. 143. Verhalten zu schwefliger S. nach Fordos und Gélis. 370. Verhalten zu Oelen nach Audouard. 511.
Zinkoxyd: oft kohlensäurehaltig, selbst ungeglüht nach Stökhardt. 475. —, baldriansaures, Darstellung n. Barbet Lartigne. 878. —, chlorsaures. 99. Anwendung nach Devay. 703. —, chroms., Zersetzung durch Ammoniak nach Malaguti und Sarzeau. 451. 454. —, fumars. 164. —, kohlens., Doppelsalz mit Ammoniak nach Favre. 441. —, maleins. 200. —, schwefels., Löslichkeit n. Poggiale. 825. —, zuckers. 278.
Zinn: Analyse der Legierungen von — u. Antimon nach Chevallier und Lassaigne. 400.
Zinnchlorür, Zersetzung durch Schwefel n. Freundt. 919.
Zinnoxyd u. Zinnoxydul, Zusammensetzung der Hydrate n. Schaffner. 914. Zinnoxydul, chlors. 99.
Zinnober: über die Erkennung der Verfälschung mit Mennige von Frickhinger. 878.
Zirkonerde: Herrmann über Darstellung, Eigensch. und Zusammens. der — 193. kohlensaure. 194. phosphors. 195. schwefels. 196. schwefligs. 196.
Zucker: Biot u. Soubeiran über die Veränderungen im optischen Verhalten des — bei der Gährung u. Behandlung mit Säuren. 188. Veränderung des — durch Essigsäure n. Persoz. 239. Verhalten der — arten gegen mehrere Reagentien n. Baumann. 346. Uebergang der — arten in den Harn n. Kersting. 543. Zersetzung des — durch Eisenjodür n. Frickhinger. 847.
uckerrohr: Analyse creolischen — v. Cuba n. Casaseca. 445.
uckersäure: Heintz über Darstellung, Eigensch. u. Zusammens. der — u. ihrer Salze. 273. 294. Aether. 299.
ündmaschinen: neues Quecksilberventil für — von v. Babo. 550.

Digitized by Google

II. Autoren-Register.

Albrecht. 551.
Aldridge. 318.
Anthon. 81. 159. 223. 239. 240.
Arago. 137.
Arnott. 511.
Arppe. 731.
Audouard. 511.

Baader. 366.
Babo, v. 529. 545. 550.
Balmain. 302.
Barbet Lartigue. 878.
Barnard. 560.
Barreswil. 87. 397. 510. 542. 560.
Battley. 318.
Baudot. 432.
Baudrimont. 61. 138.
Baumann. 239. 271. 287. 346. 383. 649.
Baumhauer, v. 540. 601.
Bechstein. 63.
Beetz, W. 337. 407.
Behrens. 159. 511. 527.
Berlin. 743.
Bertet. 432.
Berzelius. 89. 241. 261. 382. 587. 592. 699. 746. 751. 767.
Bibra, v. 31. 604.
Bichon. 753. 777. 778.
Bidard. 479.
Biot. 189.
Bird, G. 879.
Bizio. 736.
Bley. 286. 331. 351. 383. 655.
Blondeau de Carolles. 865.
Blondlot. 462.
Blyth. 584.
Bödeker. 844.
Böttger. 119. 128.
Böttinger. 781.
Boissenot. 478.
Bolle. 366. 367.
Bolley. 95. 671.
Bonjean. 527.
Bornträger. 255.
Boubée. 656.
Bouchardat. 15. 204. 527.
Boudault. 155. 397.
Boullay. 139. 428.
Boussingault. 431.
Boutigny. 31.
Brendecke. 881.
Brunner, C. Sohn. 173.
Buch. 753. 781.
Buchner, jun. 175.
Buchner, sen. 113. 122. 147. 617. 838. 862.
Buchner in Darmstadt. 208.
Büchner. 777.
Büchner jun. 177. 198.
Burin. 522.
Busse. 655.

Cadet de Gassicourt. 702.
Cahours. 55. 413. 433. 457.
Calvé. 79.
Calvert. 53.
Camus. 432.
Cantraine. 879.
Capezzuoli. 703.
Carat. 478.
Carson. 270.
Carty. 526.
Casaseca. 445.
Casselmann. 622.
Cerutti. 796. 797.
Chassaigne de Beauséjour. 400.
Chevallier. 400. 751.
Chevandier. 264.

Digitized by Google

Chevet. 395.
Christison. 14.
Clarke. 319.
Claus. 641. 646. 858.
Colin. 702.
Collier. 255.
Colquhoun. 923.
Connell. 220.
Couseran. 623.
Creuzburg. 334.
Croft. 106.
Crookewit. 59.

Dalujaz. 399.
Darcq. 143.
Dareau. 718.
Davy, 3. 430. 92.
Debergue. 703. 719.
D'édé. 444.
Deferre. 143.
Deschamps. 374. 377.
Devay. 703.
Devergie. 542.
Deville. 95.
Diday. 735.
Dierbach. 203.
Diesel. 655.
Döbereiner. 879.
Döpping. 543. 673.
Dominé. 378.
Donné. 136.
Draper. 799.
Dulk. 151.
Dupasquier. 494. 526.
Durand. 127.
Duvillé. 463.

Ebelmen. 400.
Elsner. 687.
Erdmann, A. 685.
Erdmann, C. 15.
Erdmann, O. L. 170. 300. 353. 699. 800. 821.

Falconer. 863.
Favre. 440. 442. 458. 475.
Fehling. 134. 305. 327.
Feret. 895.
Ferrand. 53.
Figuier. 721.
Filhol. 623. 719.
Fleischmann. 110. 559.
Fordos. 369. 376. 381. 494.
Fossembas. 142.
Fownes. 57.
Frampton. 63.
Francis. 191. 923.
Frederking. 909. 910.
Frémy. 266. 415.
Frenzel. 508.
Fresenius. 529. 545. 753. 773. 897.
Freund. 46.
Freundt. 895. 917.
Frickhinger. 140. 145. 830. 847. 878.
Fritzsche. 252.
Fromberg. 107. 490. 616.
Fumouze-Albespeyre. 430.

Galinier. 895.
Garnier. 480.
Garot. 479.
Garrod. 415.
Gasparin. 558.
Gaudry. 399.
Gauger. 559.
Gay-Lussac. 715.
Geiseler. 624. 639.
Gélis. 369. 376. 381. 494. 513.
Gerhardt. 269.
Gibert. 719.
Girardin. 417. 477. 479.
Giseke. 39.
Glassford. 526.
Glénard. 155.
Gobley. 159. 394. 397. 398. 399. 430. 510. 702.
Goudoever, van. 593.
Goudot. 267.
Graggo. 544.
Grégory. 246.
Gressler. 781.
Groneweg. 382.
Grosourdy. 752.
Grote. 410.
Grote, de. 543.
Gruner. 186. 286.
Guibourt. 383. 409.
Gulielmo. 544.

Haenle. 147. 459. 671. 686.
Haidlen. 671.
Ham. 412.
Hannay. 432.
Hartung-Schwarzkopff. 638.
Heerlein. 110. 598.
Heintz. 273. 294. 683.
Heldt. 49.
Helmholtz, 361.
Hemmelmann. 46.
Henry. 496. 510.
Herapath. 445.
Herberger. 207. 671.
Herbst. 191.
Hermann. 193.
Herzog. 28. 895. 911.
Heumann. 127. 222. 847.
Heusler. 175. 206. 207. 303. 304. 686. 687. 879.
Hinüber. 767.

Digitized by Google

Hoffmann, H. 254.
Hofstetter. 810.
Holl. 652.
Hopff. 927.
Houdbine. 430.

Jack. 719.
Jacob. 396.
Jacquelain. 143. 569.
John. 286. 250. 382.
Jammes. 128.
Jewreinoff. 250.
Ingenohl. 287.
Jobst. 636.
Jonas. 206. 367. 368.
Juch. 158.

Kallhofert. 797. 863. 893.
Kane. 218. 737. 741.
Kayser. 790.
Keilholz. 159.
Keller. 270.
Kemp. 495.
Kent. 415.
Kersting. 543.
Klaproth. 687.
Kleinschmidt. 753. 779.
Klönne. 416.
Knight. 255.
Knop. 63. 91. 255. 615.
Koebrich. 126.
Koehnke. 41. 46. 336. 665. 895. 907.
Koene. 772.
Körner. 401.
Kolbe. 524.
Kopp. 4. 492.
Kosmann. 432. 687.
Krüger. 221. 222. 334. 336. 591.
Krutzsch. 169.
Kuhlmann. 182.

Labouré. 373.
Lacassin. 463. 511.
Lamothe. 703.
Landerer. 125. 558. 560. 590.
Lane. 318.
Langlois. 153.
Lassaigne. 109. 380. 400. 511. 575.
Laurent. 142. 334.
Leblanc. 89. 424.
Lembert. 222. 478. 494.
Lenoir. 510.
Lenz. 191.
Lepage. 393. 463.
Lerch. 289.
Leuchtweiss. 753. 779.
Levi. 753. 777. 780. 783.
Levol. 154. 479.
Lewy. 111. 268. 431.
Liebig. 350. 537. 657. 679. 759. 76. 783.
Lindley. 668.
Lipowitz. 22.
Louradour. 270.
Lüdersen. 287.

Mackay. 318.
Maclagan. 68.
Malaguti. 111. 431. 447.
Marchand, R. F. 300. 353. 656. 670. 699. 748. 751. 797.
Marchand, E. 383. 400. 445.
Martens. 159.
Martiny. 481.
Meillet. 463. 477. 481.
Melsens. 237. 399. 454.
Ménier. 270.
Ménil, du. 287. 640.
Metzinger. 159.
Meurer. 286. 623.
Mialhe. 15. 16. 399. 717.
Millon. 225. 336. 767.
Morin. 702.
Moritz. 479.
Mouchon. 270. 397.
Müller, Fr. 651.
Müller, Wilh. 39. 656.
Müller in Driburg. 655.
Müller in Elstra. 351. 367. 383.
Müller in Emmerich. 383.
Müller in Güstrow. 747.
Müller in Kosswein. 47.
Müller in Marktbreit. 590.
Müller in Schneeberg. 470.
Münch. 590. 591. 592.
Münzel. 288.
Mulder. 593. 621. 623. 625. 632. 891.
Muratori. 126.
Muspratt. 726. 902.

Napier. 520. 526.
Nasse. 23.
Nativelle. 560.
Natterer. 799.
Nestler. 511. 528.
Nieper. 207.
Nordenskiöld. 736.
Norlin. 699.

Oellacher. 171.
Orosi. 830.
O'Shaugnessy. 365.
Ostermaier. 111.
Otto. 287.

Pagenstecher. 110. 253.
Payen. 109. 111. 490. 558.
Pedroni. 269.

Pelouze. 513.
Pereira. 110. 172.
Persoz. 239. 248.
Pettenkofer. 174. 303. 559.
Peyrone. 769. 784.
Phillipps. 607.
Platner. 816. 827.
Pleischl. 62.
Playfair. 79.
Poggiale. 824.
Poleck. 753. 778.
Polstorff. 488.
Poumaréde. 575.
Preiss. 481.
Preisser. 385. 417. 477.
Prestat. 335.
Pripp. 590.
Preuss. 638.
Procter. 473.

Rammelsberg. 284. 592.
Redwood. 590.
Regnault. 561. 714.
Reichenbach, v. 132.
Reinsch. 190. 203. 207. 271. 288. 506. 671. 888
Retschy. 623. 655.
Rich. 142.
Ricker. 191. 288. 671. 686.
Rieckher. 161. 638.
Riegel. 17. 173. 271. 879.
Righini. 336. 462.
Rigout-Verdet. 462. 463.
Roche. 816.
Rochleder. 49. 705.
Rodgers. 736.
Rose, H. 217. 334. 497. 555. 919.
Rousseau. 736.
Ruolz. 31. 736.
Ruspini. 400. 463.

Sacc. 870. 915.
Saint-Ange. 138.
Saint-Evre. 542.
Salmi. 156.
Santagata. 21. 95.
Sarzeau. 111. 447.
Sass. 816.
Sauvan. 79. 542.
Schacht. 33. 63.
Schaffner. 606. 621. 913.
Scharlau. 9.
Scharling. 543.
Schattenmann. 184.
Scheidemandel. 506. 557. 905.
Schenk. 575.
Schleiden. 401.
Schlesinger. 798.
Schlossberger. 543. 673. 735. 849. 897.
Schlosser. 73. 708.
Schmidt, C. 671. 712. 785. 806. 855.
Schnedermann. 255. 615. 689.
Schneider. 44.
Schnitzlein. 145.
Scholvin. 697.
Schultz. 302. 348.
Schweizer. 6. 619.
Schwertfeger. 190. 206.
Selmi. 285.
Semmola. 750.
Seubert. 548.
Sigaud. 223.
Simon, E. 624.
Smith, L. 13.
Smith, T. & H. 62.
Sobrero. 29.
Soubeiran. 188. 430. 431. 510.
Spencer. 143.
Stähelin. 810.
Steege. 592. 622.
Stein, W. 345. 843.
Stenhouse. 129. 607. 735. 767. 801. 821. 847.
Stoeckhardt. 465.
Strandsberg. 127.
Strauss. 431.
Stromeyer. 46.
Stümcke. 639. 655.
Svanberg. 699.

Taubert. 47.
Tauvel. 400.
Taylor. 444.
Teschemacher. 923.
Thaulow. 103. 257. 279.
Thénard, P. 461.
Theyer. 73. 708.
Thon. 777.
Trautwein. 122. 124. 126. 147.
Tyler. 553.

Unger. 656. 846.
Ure. 411. 923.
Uterhark. 286.

Valentin. 111.
Vallet. 108.
Varrentrapp. 254.
Veling. 336. 367.
Velsen, v. 431.
Versmann. 799. 863.
Virey. 398. 527. 542. 735.
Völckel. 209. 231. 310. 509. 591. 687.
Vogel j. 142. 158. 302. 766.

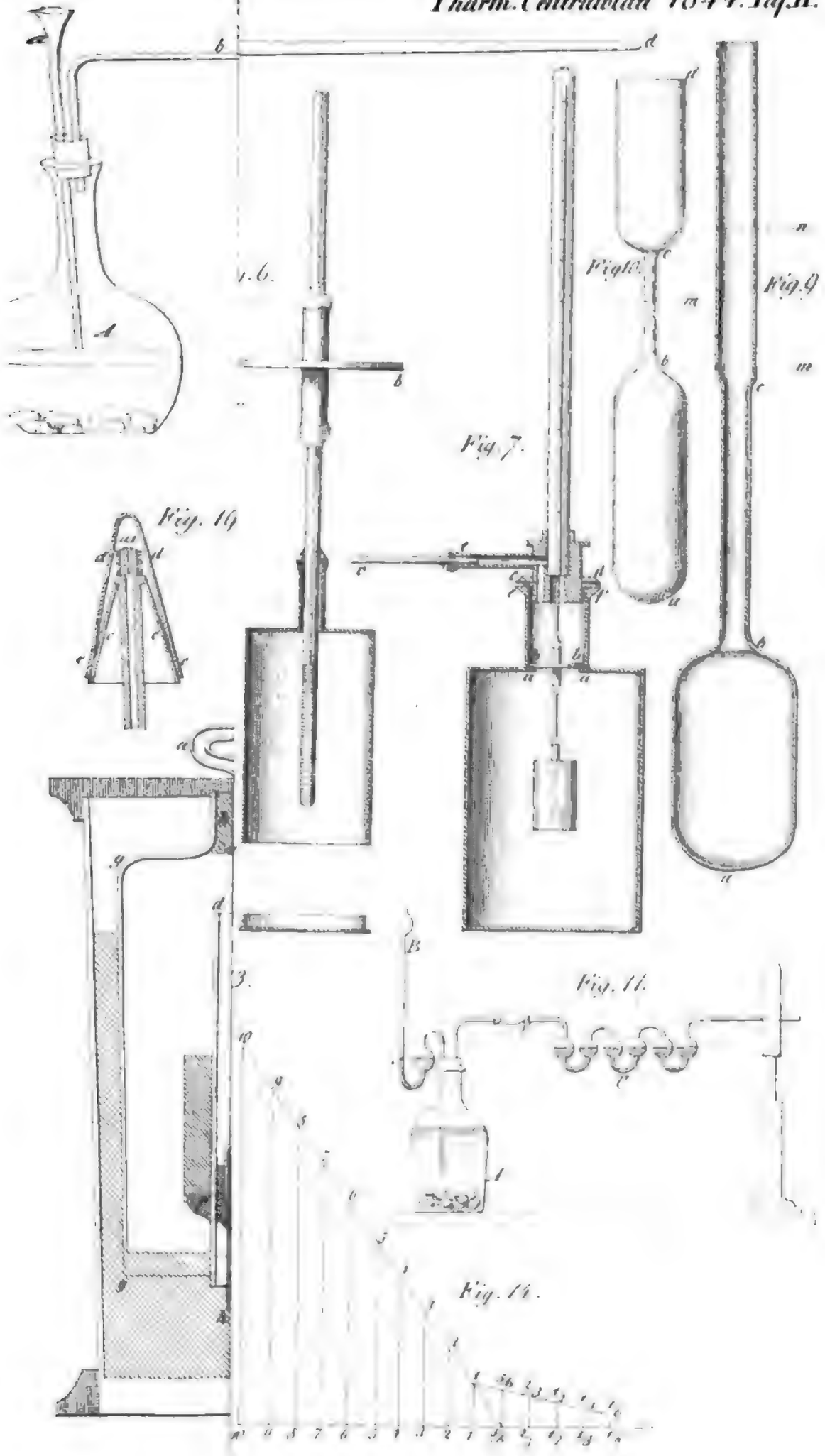
Wackenroder. 46. 47. 287. 357. 639. 879. 910. 924.
Waechter. 97.

Digitized by Google

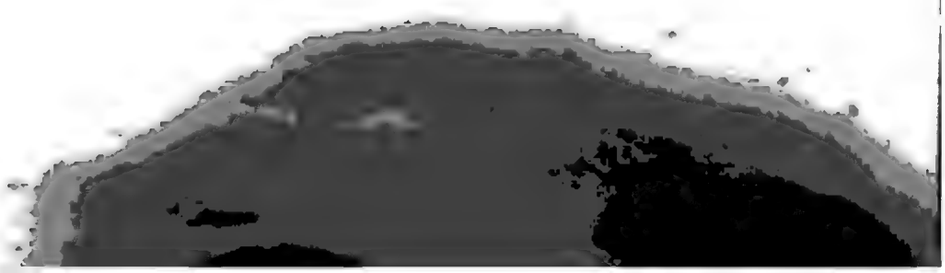
Lindes in Berlin, pharmac. Institut. 48. 128. 240.
Lodde und Urban in Leipzig, Apothekenverkauf. 864.
Marquart in Bonn, pharmac. Institut: 192. 224. 256. 896. 927.
Mineraliensammlung gesucht. 96.
Quandt in Marienburg, Apothekenverkauf. 784. 800. 816.
Roux und Lamasse in Colmar, Blutegel. 480. 544. 608. 688. 752. 912.
Wackenroder in Jena, pharmac. Institut. 80. 528.
Warnecke in Braunschweig: Anstellungsbureau. 624. 640. 672. 688. 72
736.
Wolff in Heilbronn innapparate. 256.

Beilagen von Gressler in Erfurt zu No. 13, von Wolff in Heilbronn zu No. 22, von Brönner in Frankfurt a. M. zu No. 42, von Lippert und Schmidt in Halle zu No. 51, von Hirt in Breslau zu No. 54, von Hirschwald in Berlin zu No. 58.

Leipzig, Druck von Hirschfeld.



Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google